

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Конюхов Юрий Владимирович

**РАЗРАБОТКА НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОПОРОШКОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ И
МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ЭНЕРГОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
Доктор технических наук, профессор
Д.И. Рыжонков

Москва-2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1. Анализ текущего состояния научных исследований по проблеме промышленного получения и применения нанопорошков	14
1.1. Состояние вопроса в области современных методов получения нанопорошков металлургического назначения	14
1.1.1. Физические методы	15
1.1.2. Механические методы	19
1.1.3. Химические методы получения наноразмерных порошков	23
1.1.4. Биологические методы получения наноразмерных металлических порошков.....	31
1.2. Исходные материалы, применяемые для получения металлических нанопорошков (Fe, Co, Ni, W и Mo) и их оксидов	32
1.3. Регулирование дисперсного состава наноразмерных металлических порошков	36
1.3.1. Способы стабилизации наноразмерных частиц.....	37
1.3.2. Основы строения и классификация поверхностно-активных веществ.....	40
1.3.3. Применение сурфактантов для стабилизации наночастиц металлов ...	42
1.3.4. Методы пассивации нанодисперсных материалов	44
1.4. Кинетические закономерности восстановления и спекания дисперсных оксидных систем.....	46
1.5. Перспективы практического использования нанопорошков металлургического назначения	51
1.5.1. Сферы применения наноразмерных порошков металлов и их оксидов.....	51
1.5.2. Способы введения нанодисперсных порошков при получении объемных материалов.....	54
1.6. Анализ рынка нанодисперсных материалов	57
Выводы по анализу литературных данных	58
2. Разработка способов регулирования свойств нанопорошков железа в ходе их получения химико-металлургическим методом	61
2.1. Условия получения опытных партий нанодисперсных материалов	61
2.2. Влияние условий проведения отдельных стадий на свойства промежуточных соединений и конечных продуктов	65
2.3. Влияние добавок поверхностно-активных веществ на свойства нанопорошков железа.....	70

2.4. Получение нанопорошков железа в присутствии стабилизирующих добавок.....	83
Выводы по главе	87
3. Разработка теоретических основ восстановления нанодисперсных оксидов в тонких слоях	88
3.1. Закономерности формирования наноразмерных оксидных прекурсоров группы железа	88
3.2. Исследование механизма восстановления оксида железа в тонких слоях.....	95
3.2.1. Расчет технических параметров печи для получения нанопорошков металлов в тонких слоях	95
3.2.2. Восстановление оксида железа в тонких слоях с помощью установки вертикального типа	97
3.3. Влияние магнитного поля и энергомеханической обработки на кинетику восстановления наночастиц металлов группы железа водородным восстановлением	103
3.3.1. Модифицированный аппарат вихревого слоя	103
3.3.2. Исходные порошки и условия проведения эксперимента	107
3.3.3. Кинетика процессов водородного восстановления нанопорошков NiO, Co ₃ O ₄ и α-Fe ₂ O ₃ при наложении электромагнитного поля и механических воздействий	109
3.3.4. Рентгеновский анализ продуктов восстановления оксидов.....	113
3.3.5. Анализ удельной поверхности и среднего размера частиц порошков Ni, Co и Fe	117
3.3.6. Электронная микроскопия нанопорошков	120
3.4. Теоретическое моделирование процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов	124
3.4.1. Механизм восстановления наночастиц оксидов водородом.....	124
3.4.2. Модель водородного восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов.....	127
Выводы по главе	132
4. Процессы получения нанопорошков вольфрама, молибдена и железа из техногенного сырья.....	133

4.1. Разработка технологии получения нанопорошков вольфрама из отходов от заточки твердосплавных инструментов.....	133
4.2. Получение и характеристика нанопорошков вольфрама из отвалов Тырныаузского горно-обогатительного комбината	144
4.3. Разработка схемы получения и свойства нанопорошков молибдена при использовании в качестве сырья отработанных катализаторов нефтехимической промышленности.....	151
4.4. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья	160
4.5. Оценочный расчет экономических показателей опытно-промышленного участка по получению нанопорошков группы железа производительностью 1 кг за смену	173
Выводы по главе	176
5. Разработка модулей для восстановления нанопорошков в тонких слоях на поверхности магнитного барабана и проведения наномодифицирования.....	177
5.1. Исследование кинетики восстановления наночастиц на поверхности магнитного барабана	177
5.2. Разработка установки непрерывного действия для восстановления нанопорошков металлов группы железа	185
5.3. Разработка аппарата с вихревым слоем и методики наномодифицирования...	189
Выводы по главе	199
6. Исследование влияния наномодифицирования исходных оксидных и металлических смесей на свойства конечных изделий	200
6.1. Свойства исходных материалов и методика подготовки образцов	200
6.1.1. Влияние энергомеханической обработки в вихревом слое и наномодифицирования на процесс спекания порошков железа.....	205
6.1.2. Влияние энергомеханической обработки и введения наномодификаторов на процесс искрового плазменного спекания и твердость полученных образцов	207
6.1.3. Влияния наномодифицирования на механические свойства порошковой стали Ст45	208
6.2. Влияние энергомеханической обработки в вихревом слое и наномодифицирования на процесс спекания порошков вольфрама	214
6.3. Влияние наномодифицирования в аппарате вихревого слоя на свойства огнеупорных бетонов	226

Выводы по главе	240
7. Практический опыт использования результатов, полученных в ходе исследования...	242
7.1. Оценка эффективности наномодифицирования огнеупорных бетонных смесей с использованием энергомеханических воздействий	242
7.2. Использование наномодифицированных порошков в 3D-печати	243
7.3. Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод от ионов свинца, меди и цинка	246
7.3.1. Методика проведения экспериментов по очистке модельных систем .	247
7.3.2. Результаты экспериментов по очистке модельных систем с помощью нанопорошка железа, полученного боргидридным методом	250
7.3.3. Результаты эксперимента по очистке реальных систем	250
7.4. Нанопорошки и наномодифицированные смеси для производства	252
7.5. Применение нанопорошков железа для преобразования структуры литого чугуна	253
Выводы по главе	254
Выводы	255
Список сокращений	257
Список использованной литературы	259
Приложение 1	286
Приложение 2	293
Приложение 3	296

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Широкая область применения и уникальные функциональные и модифицирующие свойства наноматериалов, обусловленные их особыми объемными и поверхностными характеристиками, сделали их объектом повышенного интереса. Индустрия наносистем уже более пяти лет является одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. На настоящий момент отечественными и зарубежными научными коллективами выполнено большое количество работ в области исследования, получения и применения наноматериалов в различных отраслях науки и техники от металлургии до медицины [1–9].

Однако, несмотря на большую номенклатуру и обилие способов синтеза нанорошков металлургического назначения, описанных в научной и патентной литературе, получение их в промышленном масштабе до сих пор не реализовано. Эту проблему можно отнести к общемировым – анализ источников показывает, что в России, как и в мире, до сих пор не существует промышленных установок для производства востребованных на рынке нанопорошков (НП) железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама высокой чистоты, с низким содержанием кислорода и узким распределением частиц по размеру. Дороговизна и малые объемы производства нанопорошков металлов сводят на «нет» все их преимущества и ограничивают не только их промышленное применение, но и проведение пробных крупномасштабных полевых испытаний для оценки возможности такого использования [10–12].

Сложность масштабирования лабораторных методов синтеза наноматериалов обусловлена теми же свойствами (высокая величина удельной поверхности и реакционная способность), которые обеспечивают их уникальность, и заключается в том, что при увеличении объема установки меняются физико-химические механизмы процессов. К тому же разработанные в лабораториях процессы, как правило, идут с достаточно низкими скоростями и не являются непрерывными.

Поэтому актуальными на настоящий момент являются исследования, изучающие теоретические основы процессов синтеза наноматериалов, идущих с высокой скоростью, параллельно с разработкой технологий и принципиальных схем высокопроизводительных установок для их получения, способных работать в непрерывном режиме.

Производство нанопорошков для металлургии возможно осуществлять с использованием вторичных сырьевых ресурсов – отходов производства, локализованных, как

правило, вблизи промышленных предприятий [13; 14]. Ценные элементы в отвалах присутствуют в количествах, часто превышающих их содержание в добываемых рудных материалах, однако традиционные способы их переработки не позволяют окупить производственные затраты. Решением проблемы, в том числе и в области экологии, может стать внедрение новых технологий переработки с получением дорогостоящих и востребованных на рынке продуктов – нанопорошков металлов и их оксидов.

Что касается существующих на настоящий момент областей применения нанопорошков металлов и их оксидов в промышленности, следует отметить, что в большинстве случаев они используются в виде модификаторов, например, для моторных масел, смазочных материалов, полимеров, сталей, бетонных смесей и т.д. [15–17]. При этом высокая поверхностная энергия, характерная для наночастиц, способствует их агломерации и агрегации и, следовательно, ведет к трудностям в достижении их гомогенного распределения в модифицируемой среде [18; 19]. Сложности в применении снижают рентабельность производства и ограничивают объемы потребления. Поэтому разработка эффективного метода наномодифицирования объемных материалов также представляет собой практически значимую техническую задачу.

Цель и задачи работы

Целью исследования являлась разработка новых способов получения нанопорошков металлургического назначения из техногенного сырья сложного состава и технологических условий наномодифицирования материалов с использованием энергомеханических воздействий.

Задачи работы, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели:

- экспериментально определить наиболее значимые параметры процесса получения наноразмерных порошков металлов и их оксидов химико-металлургическим методом с возможностью регулирования их свойств.
- исследовать влияние добавок ПАВ и комплексообразователей на ход процессов осаждения и металлизации, а также на свойства промежуточных и конечных продуктов.
- разработать условия, обеспечивающие максимальное выделение целевого компонента из техногенного сырья: вольфрамсодержащих отвалов, пыли от заточки твердосплавного инструмента, отработанных катализаторов нефтехимической промышленности, железосодержащих отходов переработки никелевых руд и прокатной окалины. Определить последовательность стадий и условия их проведения для получения нанопорошков вольфрама, молибдена и железа заданных состава и морфологии из продуктов переработки вторичного сырья. Охарактеризовать промежуточные и конечные продукты, оценить их выход.
- провести исследования кинетики восстановления оксидов NiO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в неподвижном слое, в условиях наложения магнитного поля, а также при энергомеханической обработке. Исследовать влияние толщины слоя насыпки и магнитного поля на кинетику восстановления оксидов.
- разработать модель процесса восстановления наноразмерных частиц, учитывающую размерный фактор и позволяющую определить время обработки, необходимое для достижений 100 % конверсии.
- разработать конструкцию модуля для восстановления в непрерывном режиме нанодисперсных оксидов NiO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 на поверхности магнитного барабана.
- разработать установку на базе аппарата вихревого слоя и предложить эффективные методики модифицирования микронных порошков металлов и оксидов наночастицами.
- исследовать влияние модифицирования исходных компонентов в вихревом магнитном поле на свойства спеченных изделий на основе железа и вольфрама, прочность и термостойкость огнеупорных бетонов.
- определить перспективные области практического применения полученных нанопорошковых материалов.

Научная новизна

Впервые проведены комплексные исследования от техногенных источников сырья до получения и применения нанопорошков металлов с целью формирования научно-технологических подходов к организации их промышленного производства.

Для этого впервые:

- разработаны технологические схемы получения из техногенного сырья чистых от примесей наноразмерных порошков железа, молибдена и вольфрама химико-металлургическим методом;
- определено влияние природы и концентрации ПАВ на состав и свойства продуктов осаждения и металлизации. Показано, что наибольшее влияние оказывает додецилсульфат натрия (0,1 %). Определены оптимальные температурно-временные режимы процессов, обеспечивающие получение нанопорошка железа с удельной поверхностью в два-три раза большей по сравнению с удельной поверхностью образцов, полученных без применения ПАВ;
- установлены кинетические закономерности восстановления наноразмерных оксидов железа, никеля и кобальта водородом в слоях различной толщины, в магнитном поле и в условиях энергомеханической обработки с учетом дисперсности и морфологии продуктов – нанопорошков металлов;
- определены оптимальные условия (толщина слоя, режим обработки), приводящие к увеличению скорости восстановления нанопорошков оксидов железа, никеля и кобальта с сохранением высокой дисперсности и узкого распределения частиц конечных продуктов по размеру;
- сформулирован новый подход и разработана модель установки с магнитным барабаном, позволяющей существенно сократить длительность процесса восстановления наноразмерных оксидов металлов-ферромагнетиков водородом и создать непрерывный процесс их получения;
- определены расчетным путем параметры достижения однородности вихревого электромагнитного поля в рабочей камере аппарата вихревого слоя при квазистационарном режиме, обеспечивающие гомогенную структуру порошковых материалов при их модифицировании;
- установлены механизмы влияния нанодисперсных добавок на функциональные свойства изделий (плотность, твердость, прочность на изгиб и др.), полученных из модифицированных материалов.

Практическая значимость

Разработаны схемы и определены параметры проведения последовательных стадий процесса, обеспечивающие получение нанопорошков: вольфрама из отвалов Тырныаузского ГОК и пыли от заточки инструментов; молибдена из отработанных алюмокобальтмолибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов марок АКМ и ГО-70; железа из железорудного концентрата индийского происхождения в рамках контракта с Национальной индийской горно-перерабатывающей компанией NMDC и железной окалины. Получены укрупненные партии нанопорошков в количестве 0,1–0,5 кг с размером частиц менее 100 нм.

Разработана конструкция модуля для восстановления нанопорошков металлов группы железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана, позволяющая при совместном использовании 8 таких модулей в одной установке достичь в непрерывном процессе производительности 1 кг нанопорошка за рабочую смену.

Разработана установка вихревого слоя АВС-80 с увеличенной за счет использования двухконтурной обмотки энергоэффективностью и отработаны технологические режимы модифицирования микронных порошков наночастицами металлов и оксидов для получения изделий методами порошковой металлургии и получения огнеупорных бетонов.

Показано, что добавки модификаторов – нанопорошков никеля и кобальта в количестве 0,5 % (по массе) повышают плотность стали марки Ст45, получаемой спеканием, что приводит к повышению твердости на 21 % и прочности на изгиб до 63 %.

Установлено, что модифицирование микронного порошка вольфрама нанопорошками железа и никеля в количестве 0,5 % (по массе) способствует снижению оптимальной температуры спекания на 100 и 200 °С соответственно за счет зернограничного проскальзывания микронных частиц и увеличивает относительную плотность спеченных изделий до 97,9 %.

Установлено, что полученные из модифицированного цемента огнеупорные блоки в условиях листопрокатного цеха ПАО «Северсталь» имеют на 15–20 % больший срок службы по сравнению с блоками, изготовленными по традиционной технологии из того же материала.

Показана эффективность применения нанопорошков железа для очистки сточных вод системы газоочистки доменного цеха (ГОДЦ) металлургического комбината ПАО «Северсталь».

Установлено, что применение модифицированных порошков в процессах 3D-печати методом селективного лазерного плавления позволило улучшить качество стоматологических эндопротезов, производимых на базе НИУ «МЭИ», и снизить процент брака на 10–15 %.

Методология и методы диссертационного исследования

В работе использовали термогравиметрический анализатор SDT Q600 (США), анализатор удельной поверхности и пористости NOVA 1200 (США), рентгеновские дифрактометры Rigaku ULTIMA IV (Япония) и «Дифрей-101» (Россия), рентгеновский аналитический микронзонд-микроскоп РАМ 30-м (Россия), электронные микроскопы SEM-TEM, JEOL (Япония) и Tescan Vega 3 (Чехия), дилатометр «NETZSCH DIL 402 C» (Германия), пикнометр Ultrapycnometer 1000 (США), твердомер Rockwell TR 5006M (Россия), микро-твердомер Tukon TM 1102 (США), универсальную машину для механических испытаний LF 100 kN (Швейцария) и др.

Основные положения, выносимые на защиту

Технологические схемы получения нанопорошков железа, вольфрама и молибдена из техногенного сырья химико-металлургическим методом.

Влияние природы и концентрации сурфактантов на дисперсность и морфологию нанопорошков железа в ходе их получения химико-металлургическим методом.

Кинетические закономерности восстановления нанопорошка оксида железа в токе водорода в зависимости от толщины слоя насыпки; экспериментально определенный размер «тонкого слоя» ($\delta < 1$ мм), в рамках которого скорость процесса восстановления является максимальной и практически не зависящей от толщины слоя.

Эмпирическое уравнение, подтвержденное экспериментально и связывающее скорость восстановления водородом оксидного нанопорошка с величиной его удельной поверхности.

Температурные интервалы и кинетические параметры процессов дегидратации и восстановления кислородсодержащих соединений железа, никеля и кобальта в водороде в тонких слоях в изотермических условиях, а также под воздействием энергомеханической обработки и магнитного поля.

Принцип действия и устройство высокопроизводительной установки с магнитным барабаном для получения нанопорошков ферромагнетиков путем восстановления их оксидов в токе водорода.

Конструкция установки вихревого слоя ABC-80 с двухконтурной обмоткой для смешения порошков различной дисперсности и модифицирования частиц микронных размеров нанопорошками металлов и оксидов.

Закономерности влияния модифицирования частиц микронных размеров нанопорошками на функциональные свойства изделий, полученных на их основе.

Апробация работы и степень достоверности результатов

Достоверность полученных при выполнении работы результатов и выводов обусловлена применением комплекса современного научно-исследовательского оборудования, методов обработки экспериментальных данных и использованием научных поисковых систем и баз данных для сопоставления полученных результатов.

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на национальных и 15 международных конференциях, семинарах и симпозиумах: Научной сессии МИФИ (Москва, МИФИ, 2002 г.); Всероссийской конференции «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем» (Москва, МИФИ, 2002 г.); Межвузовской научно-технической конференции-выставки по разделу «Функциональные порошковые материалы» подпрограммы «Новые материалы» (Пермь, 2003 г.); Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2004 г.); III международном семинаре «Наноструктурные материалы – 2004» (Минск, 2004 г.); VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ершово, Московская обл., 2005 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. (IV Ставеровские чтения)» (Красноярск, 2006 г.); V Международной конференции: «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Ялта, Жуковка, 2008 г.); Конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Москва, МГИУ, 2009 г.); XII European Conference of Solid State Chemistry (Germany. Munster, 2009); VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов» (Москва, 2009 г.); V Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 2010 г.); International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials «ISMANAM» (Spain, Gijon, 2011); Tenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering (Serbia, Belgrade, 2011); 19th International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials «ISMANAM» (Moscow, 2012); III Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы» (Москва, МГОУ, 2012 г.); III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, ИМЕТ РАН, 2012 г.); IX Международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». (Минск, 2015 г.); VIII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2016 г.);

III-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2017 г.).

Публикации

Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях. По материалам диссертации опубликовано 50 печатных работ, из них, 14 статей в журналах входящих в международные базы данных WoS и Scopus, 5 статей в сборниках материалов конференций, 5 статей в научных журналах, не входящих в перечень рекомендованных ВАК, 3 учебно-методических пособия, 1 патент РФ и 1 объект интеллектуальной собственности.

1. АНАЛИЗ ТЕКУЩЕГО СОСТОЯНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

В настоящее время в материаловедении широкое развитие получают исследования в области разработки новых функциональных материалов и технологий различного назначения при использовании наноразмерных порошков (НП) металлов [20]. Интерес к этой области исследований обусловлен, в первую очередь, свойствами, которые придают готовым изделиям нанокристаллические порошки, в частности: интенсифицируются процессы спекания за счет высокой химической активности; возможно получение химически чистых соединений, практически свободных от примесей [21], со специфическими характеристиками (каталитическими, механическими, магнитными и др.), несвойственными материалам в объемном состоянии [22]. Прогресс в области получения современных материалов непосредственно связан с поиском нового вида сырья и рациональными способами его обработки. В связи с этим в настоящем обзоре литературы рассматриваются сырьевые материалы, в том числе нетрадиционные, которые находят или могут найти применение для синтеза металлических нанопорошков, таких как железо, кобальт, никель, вольфрам и молибден, а также особенности и анализ современных технологий их получения и методы стабилизации размерных характеристик наноразмерных порошков.

1.1. Состояние вопроса в области современных методов получения нанопорошков металлургического назначения

Интенсивные исследования в области получения НП обуславливаются многообразием способов их получения, которые определяются исходными материалами, сферами применения, а также требованиями к конечным продуктам. При этом ключевыми характеристиками НП являются морфология, дисперсность, химический и фазовый составы. Варьированием параметров процесса получения НП можно направленно регулировать форму частиц (игольчатая, сферическая, чешуйчатая, неправильная и др.), структуру, дисперсность. Методы получения НП должны соответствовать определенным требованиям [23; 24], быть экономичными и производительными, а получаемые НП должны иметь:

- определенную форму, дисперсность и распределение частиц по размерам;
- воспроизводимый в пределах выбранного метода получения химический и фазовый составы.

В настоящее время сформировались два общих подхода к синтезу наноматериалов: получение наноструктур по технологии «снизу-вверх» и «сверху-вниз» [25]. Основное различие между этими двумя процессами заключается в том, что метод «сверху-вниз» приводит к образованию кристаллических материалов (таких как небольшие монокристаллы или поликристаллические наночастицы) из ранее сформированной термодинамически стабильной макроскопической структуры (при механическом измельчении, интенсивной пластической деформации и др.) [26]. При подходе «снизу-вверх» происходит образование мелких частиц с дефектной структурой, которые не обладают идеальной решеткой. При этом происходит миниатюризация исходных компонентов атомного уровня с последующей их «сборкой» до частиц нанометрового размера (за счет плазмохимического синтеза, осаждения из растворов, химического осаждения из газовой фазы и др.).

Методы синтеза наночастиц можно разделить на три основные группы: жидкофазные методы, основанные на протекании химических реакций в жидкой фазе; методы поверхностного роста наночастиц в условиях вакуума; методы гомогенного зародышеобразования в газовой фазе и последующая конденсация и коагуляция наночастиц. Более традиционная классификация подразумевает разделение методов на химические и физические [27] в зависимости от того, какой процесс лежит в основе синтеза наноматериалов [28].

Однако более распространенной является классификация, основанная на процессах, которые приводят к образованию нуль-, одно-, двух- и трехмерных наноструктурных частиц [29]. В соответствии с данной классификацией, которая выдержана в настоящей работе, выделяют физические, механические, химические и биологические методы.

1.1.1. Физические методы

Группа физических методов получения НП не предполагает образования новых соединений из прекурсоров в ходе протекающих при синтезе реакций и изменения их химического состава [30] и включает способы, основанные на испарении твердого материала и образовании пересыщенного пара, из которого происходит формирование наночастиц в результате конденсации [31]. К физическим методам получения наноразмерных порошков в настоящее время относят: конденсацию в инертном газе, дуговой разряд, лазерную абляцию, лазерный и струйный пиролиз, плазменные методы [32].

Конденсация в инертном газе – это метод, при котором наночастицы образуются путем испарения прекурсора соответствующего металла в инертном газе при контролируемой температуре. При этом атомы испаренного вещества быстро теряют кинетическую энергию из-

за столкновений с атомами газа и образуют группу атомов, молекул или ионов, близко расположенных и связанных друг с другом [33]. Размер и форма получаемых частиц контролируются температурой процесса, составом атмосферы и давлением в реакционном пространстве [34]. Процесс получения наночастиц путем конденсации в инертных средах имеет общие закономерности [23]:

- чем ниже давление в камере, тем шире зона конденсации;
- с ростом давления свыше 500 Па размер частиц быстро увеличивается; свыше 2,5 кПа продолжает медленно расти, достигая максимального размера;
- при одинаковом давлении газа переход к более плотному инертному газу, т. е. от гелия к ксенону, сопровождается увеличением размера частиц в несколько раз.

Методом конденсации в атмосфере аргона получен НП никеля. В качестве прекурсора использовался крупнодисперсный карбонильный никель техногенного происхождения. Процесс осуществлялся с помощью ускорителя электронов при атмосферном давлении. Полученный нанодисперсный порошок высокой степени чистоты (свыше 99 %) с размером частиц менее 100 нм [35]. Однако авторами отмечаются серьезные ограничения применения этого способа, которые заключаются в сложности регулирования и контроля размера частиц, их формы и кристаллической структуры [36]. Аналогичным способом был получен нанопорошок железа. В работе [37] подтверждено, что размер частиц может регулироваться путем изменения давления газа (в данном случае аргона) и (или) температурой источника испарения. Агломераты мелких частиц осаждались на медной пластине с водяным охлаждением.

Несмотря на то, что это один из прямых способов получения металлических НП, позволяющий получать малоагломерируемые нанопорошки при сравнительно низкой температуре спекания, пригоден он только для получения НП металлов в небольших количествах.

Синтез НП в плазме дугового разряда предусматривает генерацию в вакууме плазменных потоков в результате эрозии электродов сильноточных дуговых разрядов и транспортировку в среде различных газов с последующим осаждением нанопорошков на подложке [38]. Чистота процесса определяется степенью разрежения, а скорость конденсации – электрической мощностью разряда [39].

Метод успешно реализован [40] для получения нанопорошка WC-Co с размерами частиц 5–50 нм на опытно-экспериментальной вакуумной установке с использованием импульсно-дугового испарителя. Отмечается, что частицы характеризуются аморфно-кристаллической монофазной структурой и узким диапазоном гранулометрического состава со средним размером частиц 5 нм [41]. Также в плазме дугового разряда получены НП никеля [42].

Вышеописанный способ получения нанопорошков обладает значительными преимуществами, которые заключаются в технологичности, высокой производительности процесса и чистоте получаемого продукта вследствие синтеза в вакуумных условиях [43], а также рядом других достоинств, среди которых возможность получения порошков из проводящих материалов (испаряемый катод) практически любого состава; возможность получения смеси порошков за счет одновременной работы испарителей с катодами из различных материалов.

Однако существенным недостатком метода дуговой плазмы является достаточно малый срок службы мощных дуговых установок (до 100 ч). При масштабном производстве не может быть обеспечена непрерывность технологического процесса материалов, а также повышается себестоимость готового продукта [44].

Под лазерной абляцией понимают удаление вещества под воздействием лазерного излучения высокой мощности с поверхности твердой мишени. Воздействие лазера на вещество вызывает быстрое поглощение энергии излучения, нагрев и взрывообразное испарение вещества. В зависимости от интенсивности лазерного излучения продуктами абляции могут быть атомы, ионы, молекулы вещества или сформированные кластеры и наночастицы, вылетающие из зоны воздействия с высокой кинетической энергией [45]. Методом лазерной абляции были получены нанокластеры переходных металлов [46] на поверхности графита при использовании YAG: Nd³⁺-лазера в условиях высокого вакуума ($1,3 \cdot 10^{-6}$ Па). Нанопорошки никеля [47; 48] и кобальта [48] были получены путем лазерной абляции в этиленгликоле с YAG: Nd³⁺-лазера. Авторами работы [49] получены наночастицы оксида никеля NiO с использованием волоконно-оптического лазера с длиной волны 1070 нм. Сферические наночастицы оксида вольфрама WO₃ размерами от 2–6 нм до 80–100 нм получены при абляции металлического вольфрамового прекурсора в дистиллированной воде [50]; показана возможность регулирования формы частиц и распределения их по размерам варьированием плотности потока энергии лазерного импульса. Использование низкой плотности потока энергии обеспечивает получение наночастиц со средним диаметром 8 нм и узким диапазоном распределения по размерам, в то время как использование высокой плотности вызывает широкий разброс по размерам частиц со средним диаметром 20 нм. Аналогичные зависимости были обнаружены авторами работы [51] при лазерной абляции железа. Отмечено, что при низких значениях потока энергии лазера реализуется механизм испарения, при этом одиночные атомы и небольшие кластеры вытесняются из прекурсора. При повышении значений плотности энергии процесс получения наночастиц протекает по более сложным механизмам, не выясненным однозначно.

Основными преимуществами метода лазерной абляции являются: возможности синтеза химически чистых продуктов и получения наночастиц различных материалов на одной установке, простота контроля процесса, высокая скорость осаждения вещества и др. Однако, несмотря на универсальность метода, лазерная абляция пока не получила широкого распространения. Это связано с отсутствием установок приемлемой производительности, определяющим возможность осуществления масштабного производства [52].

В России в НИИ высоких напряжений [53] разработан способ получения НП металлов с помощью электрического взрыва проводников. В этом методе материал проволоки при пропускании через нее мощного импульса тока разрушается, в результате чего образуются частицы размером от 5 до 1000 нм правильной сферической формы, но имеющие блочное строение. Размер частиц зависит от плотности введенной энергии и скорости ее ввода [54], а фазовый состав конечных продуктов – от атмосферы, в которой проводится синтез [55]. Методом электрического взрыва проводников были получены порошки вольфрама [56] и молибдена [57], а также железа и его оксида [55]. При исследовании электровзрыва проволоки вольфрама ученые [58] показали возможность регулирования размера получаемых частиц путем изменения плотности тока. Однако это не позволяет регулировать распределение частиц по размерам. Другими авторами [57] показано, что дисперсность электровзрывных порошков можно регулировать не только величиной плотности тока, но и составом атмосферы, в которой осуществляется синтез. Лучшие результаты наблюдаются при использовании атмосферы азота. Авторами сделано предположение о том, что при разлете и охлаждении частицы покрываются тонкой пленкой нитрида молибдена, которая препятствует слипанию наночастиц, при этом нитридной фазы в составе продуктов не обнаруживается. Однако при синтезе наночастиц железа атмосфера влияет не только на дисперсность и удельную поверхность, но и на качественный состав продуктов реакции [55].

Электрический взрыв проводников является одним из достаточно простых и дешевых способов получения нанопорошков, при этом можно легко управлять дисперсностью и химическим составом продуктов [55]. Однако при использовании этого метода синтеза трудно обеспечить узкий диапазон распределения частиц по размерам.

Таким образом, можно сделать вывод, что большинство физических методов позволяют получать наноразмерные порошки металлов, однако преимущественно эти методы носят лабораторный характер или требуют наличия специального оборудования, что удорожает синтез [43; 52]. При этом возникает проблема точного обеспечения, требуемого химического и дисперсного состава продуктов синтеза [55; 59].

1.1.2. Механические методы

Механические методы получения наноразмерных порошков являются типичным примером синтеза «сверху-вниз», когда материал получают структурным разложением крупнозернистых структур в результате сильной пластической деформации без изменений исходного химического состава [60]. К данной группе методов относят механическое дробление, интенсивную пластическую деформацию и механическое воздействие различных сред [23].

Механическое дробление подразумевает уменьшение размера исходных материалов за счет их измельчения в аппаратах различных типов: шаровых мельницах (вибрационные и планетарные); мельницах перемешивающего типа (бисерные и т. д.); высокоскоростных мельницах (коллоидные, центробежные, дисковые, атриторы); струйных агрегатах и др. [61].

Шаровые мельницы наиболее просты с точки зрения аппаратного оформления, поскольку представляют собой барабан, в который помещены измельчаемый материал и мелющие тела. В вибрационных и планетарных мельницах измельчение материала осуществляется за счет действия на него ударно-истирающих нагрузок, что достигается путем удара со скольжением тела по измельчаемому материалу или удара с некоторым поворотом дробящего тела относительно какой-нибудь оси [62]. Интенсивность диспергации в шаровых мельницах зависит от различных технологических параметров: скорости вращения барабана, соотношения количества материала и мелющих тел, материала и формы мелющих тел, продолжительности и среды процесса. Исследования, направленные на получение наночастиц никеля восстановлением оксида никеля NiO, проводились при реактивном шаровом измельчении в атмосфере водорода [63]. Во время измельчения оксид никеля NiO постепенно восстанавливался до никеля Ni, однако процесс не проходил до конца, что вело к образованию металлооксидных нанокомпозитов.

Измельчением крупнодисперсного гематита в планетарной мельнице получен нанопорошок оксида железа Fe_2O_3 [64]. Авторами показана явная зависимость размера частиц и степени кристалличности продуктов от параметров работы мельницы (времени и скорости вращения мельницы), а также возможность получения НП с удельной поверхностью $14,96 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако минимальный размер частиц, которого удалось достичь при помоле, составляет 17,1 нм. Процесс достаточно энергоемок, поскольку для достижения данных размерных характеристик потребовалось 10 ч.

В планетарной мельнице также были получены наноразмерные частицы оксида железа Fe_3O_4 (30–80 нм), однако при использовании в качестве исходного материала металлического порошка железа [65]. При помоле протекает реакция:



Авторами отмечено, что в случае помола ключевым фактором является использование железных шариков при оптимальном соотношении мелющие тела: порошок 50:1. Однако, как и в предыдущих исследованиях, процесс помола является энергоемким; авторами доказано, что выход 100 % чистой фазы магнетита наблюдается только после 100 ч помола.

В некоторых случаях механическая обработка может не являться окончательной стадией процесса получения наночастиц. Установлено положительное влияние предварительной механической активации вольфрамовой кислоты в планетарной мельнице на получение наноразмерных частиц последующим восстановлением водородом [66].

Для получения НП из трудноизмельчаемых материалов используют высокоэнергетические мельницы, к которым относят центробежные, дисковые и аттриторы. Последние аппараты представляют собой вертикальный неподвижный барабан, в котором установлен лопастной смеситель, вращающийся со скоростью порядка 100 об/мин. Такие агрегаты обеспечивают возможность осуществлять непрерывный помол, при этом фрагментация проводится в узком диапазоне размеров [23]. Струйные мельницы обеспечивают тонкое измельчение исходных компонентов за счет соударения частиц измельчаемого материала между собой и о стенки аппарата, вызываемого действием газовой струи, подаваемой в рабочую камеру под давлением через сопла со скоростью звука [23].

Средние размеры частиц НП, получаемых механическим измельчением, составляют от 2 до 200 нм. Однако для всех типов агрегатов, в которых происходит механическое измельчение, существенной проблемой является загрязнение конечных продуктов примесями вследствие намола материала мелющих тел или поверхности аппаратов.

Интересным способом механического измельчения является интенсивная пластическая деформация (ИПД), целью которой является формирование наноструктур в массивных металлических образцах путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров. Основным требованием при реализации этого способа является не просто измельчение металла, а получение ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен, обеспечивающими изменение свойств материала. Кроме того, образцы не должны иметь механических повреждений, несмотря на их интенсивное деформирование [67]. Следует отметить, что для реализации принципов ИПД применяются специальные виды механического деформирования, такие как интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), изотермическая ковка (ИК), равноканально-угловое прессование (РКУП) и др.

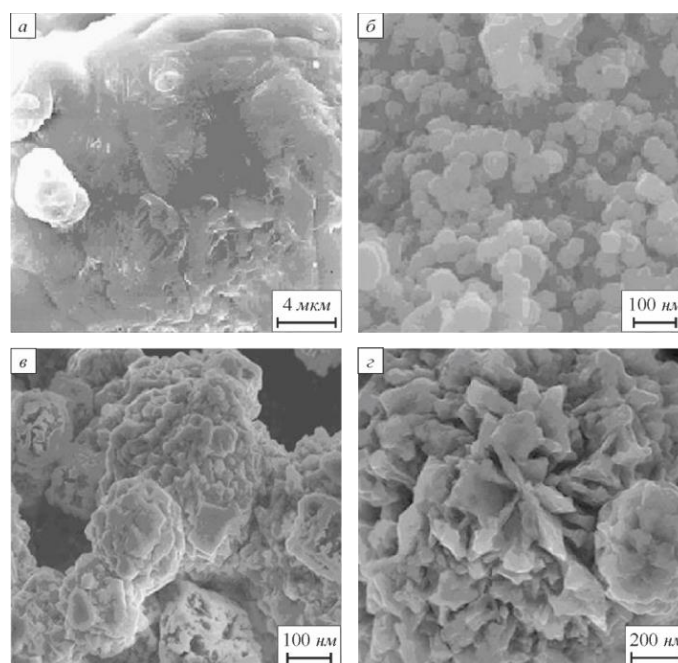
Метод ИПДК заключается в деформировании кручением тонкого диска (толщиной порядка 1 мм и диаметром до 20–30 мм), помещенного внутрь полости аппарата. При этом кроме кручения образец претерпевает осадку и радиальную экструзию, вызванные приложенным давлением в несколько ГПа. Последнее, в свою очередь, обеспечивает необходимое трение на контактной поверхности образца с вращающимся инструментом и, вследствие этого, его кручение. При этом деформация образца имеет радиальную неоднородность, минимизировать которую можно большим количеством оборотов [68]. Успешная реализация этого метода продемонстрирована на примере чистого никеля [69] и вольфрама [70]. Однако перспективы использования метода ИПКД имеют существенные ограничения, обусловленные малыми размерами обрабатываемых образцов и низкой стойкостью инструмента вследствие чрезвычайно высоких нагрузок.

Метод ИК заключается в многократной деформации заготовки с изменением оси нагружения. Основная идея данного метода состоит в наиболее полном использовании потенциала динамической рекристаллизации и других термоактивированных процессов для измельчения микроструктуры металлов и сплавов [71]. Преимуществом метода являются простота и отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования. Однако ограничение степени однократной деформации и ее неоднородность приводят к неоднородности структуры конечного материала, что является значительным недостатком этого метода.

Принцип РКУП заключается в сдвиге материала в зоне пересечения каналов равного сечения, выполненных в монолитной матрице и расположенных под углом 90° друг к другу. При этом повторным прохождением образцов через каналы можно добиться желаемой степени деформации и в результате – структурных изменений [71]. В качестве образцов используется параллелепипед с поперечными размерами не более 200 мм, что, как и в случае метода интенсивного кручения, ограничивает широкое использование этого метода. Кроме того, конструкция отличается достаточной сложностью, что связано с наличием большого количества движущихся деталей. Проведенные авторами работы [70] исследования использования метода РКУП на примере чистого вольфрама не дали положительных результатов вследствие присутствия частиц размером более 10 мкм. Ученые сделали вывод о возможности получения минимального размера зерен 700 нм только при совместном использовании методов РКУП и ИПДК. В работе [72] получен аналогичный опыт: при попытке интенсивно деформировать монокристаллический молибден удалось достичь среднего размера частиц 120–180 нм, при этом структура материала характеризовалась неоднородностью.

К преимуществам этого способа относятся низкие удельные давления на инструмент и возможность придания заготовке большой сдвиговой деформации [68]. Кроме того, размеры образцов в поперечном сечении матрицы не изменяются, поэтому прессование может производиться многократно с целью достижения исключительно высоких степеней деформации [73].

В последнее время НП интенсивно получают методами, основанными на ультразвуковых эффектах, возникающих в жидких средах [74]. Это связано с тем, что при воздействии ультразвукового излучения наблюдается такой эффект, как акустическая кавитация, представляющая собой эффективный способ превращения энергии звуковой волны низкой плотности в энергию высокой плотности, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [75]. Этот способ применен для получения НП оксида молибдена размером около 20 нм из гексакарбонила молибдена [76]. Авторами показано, что получение нанопорошка возможно за счет последовательных реакций разложение/окисление, протекающих в растворе гексакарбонила молибдена. С использованием сонохимии получены частицы оксида никеля средним размером 50–80 нм [77]. После воздействия ультразвука на смесь в течение 10 мин ее выдерживали в автоклаве при 100 °С в течение различного времени, которое оказывает ключевое влияние на форму и размер образующихся частиц (рисунок 1.1).



a – выдержка при комнатной температуре, 12 ч; *б* – выдержка при 100 °С в автоклаве, 12 ч;

в – выдержка при 100 °С в автоклаве, 24 ч; *г* – выдержка при 100 °С в автоклаве, 36 ч

Рисунок 1.1 – Изображения [77] наночастиц и нанокристаллов оксида никеля, полученных после ультразвуковой обработки раствора в течение 10 мин

Применение данного метода имеет ряд достоинств: одноэтапность процесса получения НП; отсутствие необходимости сложного оборудования. Однако сложности контролирования дисперсного состава наночастиц ограничивают широкое применение ультразвуковой обработки для их получения.

1.1.3. Химические методы получения наноразмерных порошков

Химические методы получения НП металлов делятся на три группы: первая – основанные на химических превращениях, вторая – электрохимические, третья – сочетающие химические и физические превращения. Первая группа методов основана на использовании химических реакций соединений металлов для получения соответствующих наноразмерных порошков. К химическим способам получения нанокристаллических порошков относятся: химическое осаждение из паровой фазы (восстановление с последующим разложением, перенос через газовую фазу), высокоэнергетический синтез (плазмохимический, детонационный), осаждение из растворов (химическое осаждение, золь-гель метод, жидкофазное осаждение, гидротермальный синтез и др.), восстановительные процессы (водородное восстановление соединений металлов, химико-металлургический синтез) и термическое разложение (пиролиз) [78]. Рассмотрим наиболее распространенные в практике химические методы получения наноразмерных порошков.

Химическое осаждение из паровой фазы представляет собой процесс, при котором пар или газ вступает во взаимодействие с реагентами с образованием продуктов реакции на поверхности подложки. При этом основными протекающими процессами могут быть: термическое разложение, окисление, восстановление, гидролиз, пиролиз и др. [79]. В качестве исходных материалов используются доступные с промышленной точки зрения металлсодержащие соединения, которые характеризуются оптимальной температурой диссоциации и отсутствием агрессивных свойств по отношению к материалу подложки [80]. При этом газообразные продукты разложения данного соединения не должны вступать во взаимодействие с металлом, а побочные продукты должны легко отводиться из реакционной зоны. В связи с этим наиболее распространенным вариантом химического осаждения из паровой фазы является карбонильный метод, который заключается в протекании основной реакции согласно уравнению:



Вышеуказанным методом из карбонила молибдена Mo(CO)_6 получен НП молибдена термическим разложением в атмосфере аргона, гелия и др. при атмосферном давлении и температуре 350–1000 °С [81]. Для получения НП вольфрама авторы работы [82] использовали гексафторид вольфрама, который разлагали в среде водорода. Процесс осаждения нанопорошка осуществлялся на медную подложку в интервале температур 300–350 °С. Наночастицы вольфрама также были получены разложением гексафторида вольфрама в атмосфере водорода и аргона при использовании лазерного излучения [83]. Авторами детально изучено влияние состава газовой смеси на размерные характеристики наночастиц вольфрама, на основании чего сделан вывод, что насыщение при осаждении вольфрама достигалось при содержании водорода H_2 примерно 3 %, а увеличение парциального давления гексафторида вольфрама приводило к широкому разбросу наночастиц по размеру.

Для получения НП никеля в качестве реагентов помимо карбониллов используют такие металлоорганические соединения, как β -дикетонаты, ацетилацетонаты и бис- π -циклопентадиенилы с осаждением в среде водорода [84; 85].

В работе [86] показана также возможность получения НП никеля при использовании в качестве реагента бис-(этилциклопентадиенил) никеля в среде аргона. Метод прост в исполнении, процесс осуществляется с достаточно высокими скоростями, при этом достаточно легко осуществляется контроль химического состава нанопорошка. Однако сложность процессов, протекающих при синтезе, высокая токсичность, взрывоопасность и коррозионная активность реакционных газов ограничивают широкое применение данного метода, особенно для получения НП в больших количествах.

Плазмохимический синтез – один из наиболее распространенных методов получения нанопорошков. В этом методе используется низкотемпературная (4000–8000 К) плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов, а в качестве прекурсоров применяют металлы, их галогениды или другие соединения [87]. Основными условиями получения наночастиц данным методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокие скорости образования зародышей твердой фазы [88]. Характеристики получаемых порошков определяются используемыми в процессах прекурсорами, технологическими условиями и типами плазмотронов. Наличие в плазме пересыщенных паров исходных соединений и высокая скорость их охлаждения при определенных условиях приводят к образованию наночастиц. Приблизительный размер получаемых при плазмохимическом синтезе частиц составляет от 10 до 100–200 нм.

Плазмохимическим синтезом получен НП молибдена со средним размером частиц 20–40 нм из карбонила молибдена в потоке азота при температуре плазмы 3000–4000 °С [89].

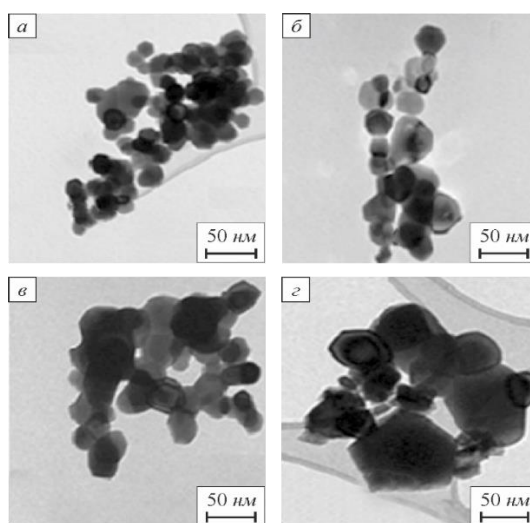
При получении НП Fe_3O_4 [90] отмечена их высокая склонность к агрегации вследствие очень мелкого среднего размера частиц, составляющего 9,6 нм.

Получение порошка кобальта осуществляли из гидроксида кобальта, а в качестве плазмообразующего газа использовали азото-водородную смесь. Полученный нанопорошок кобальта представлен частичками сферической формы двух фракций: мелкой (20–40 нм) и крупной (150–200 нм), в качестве примесей присутствуют оксидные соединения (от 6 до 17 % (об.)) [91].

Основными недостатками плазмохимического синтеза являются широкое распределение частиц по размерам, наличие довольно крупных (до 1–5 мкм) частиц, а также высокое содержание примесей в порошке.

Методы осаждения металлических нанопорошков из растворов являются наиболее изученной группой химических методов, основанных на проведении химических реакций в соответствующих водных растворах солей. Для реализации данных методов необходимо создание концентрационных условий для осаждения НП металлов или их оксидов. В качестве веществ, способствующих осаждению, в раствор добавляют аммиак, щавелевую кислоту и др. [92].

В работе [93] исследовано влияние концентрации прекурсора на размер осажденных частиц при получении гематита (рисунок 1.2). Анализ данных, приведенных на рисунке 1.2, показывает, что размеры наночастиц увеличиваются с ростом концентрации прекурсора ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), поскольку реагент с более высокой концентрацией усиливает слияние кристаллического ядра и вызывает агломерацию частиц.



a – 0,05 М (киломоль/л); *б* – 0,1 М; *в* – 0,2 М; *з* – 0,4 М

Рисунок 1.2 – ТЕМ-изображение наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученное с различными концентрациями $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [93]

Наноразмерный металлический кобальт получали восстановлением кристаллического карбоната кобальта с добавлением водного раствора хлорида кобальта [22]. В качестве восстановителя использовали водный раствор гидразингидрата. Металлический кобальт, полученный вышеуказанным способом, представлял собой нанодисперсный порошок с характерным металлическим блеском. Содержание кобальта составляло порядка 90 %, остальная доля приходилась на адсорбированный на поверхности частиц в процессе подготовки образцов кислород. При получении наночастиц оксида кобальта авторами работы [94] отмечалось содержание значительного количества аморфной составляющей в конечных продуктах синтеза. При этом установлено [95], что определяющее влияние на морфологию и размер частиц оказывает величина pH. Оксид Co_3O_4 со средним размером частиц 40 нм образуется при pH 8-9, а при повышении pH до 10–11 форма частиц становится неправильной при уменьшении их среднего размера до 30 нм.

Наноразмерный металлический порошок никеля получали восстановлением кристаллического карбоната никеля 3 %-ным раствором гидразингидрата [96]. Установлено, что скорость процесса восстановления металлического никеля в значительной степени определяется температурой. При температуре 30 °C процесс восстановления протекает медленно, частицы никеля представляют собой сложные агломераты преимущественно сферической формы с диаметром от 0,5 до 10 мкм и более. Повышение температуры от 30 до 95 °C приводит к уменьшению размера частиц металлического никеля примерно в 20 раз. Несмотря на высокую степень восстановления наряду с металлическим никелем обнаружено наличие примесей кислорода (0,7–2,5 %).

Аналогично результатам, отмеченным в работах [22; 96], присутствие кислорода (от 1 до 6 %) в конечных продуктах восстановления подтверждается и при получении наноразмерных порошков никеля и кобальта при 85–95 °C из соответствующих хлоридов в сильнощелочной среде [97]. Морфология синтезированных частиц описана в рамках трехуровневой модели, при этом частицы фракции 5–15 нм представлены монокристаллитами.

Приведенный выше анализ результатов по получению наноразмерных частиц металлических порошков позволяет сделать вывод о значительном содержании кислорода в конечных продуктах синтеза, что является недостатком данного метода.

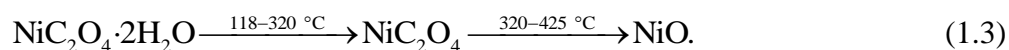
Одним из широко применяемых методов для получения нанопорошков является золь-гель технология, включающая образование золя и последующий перевод его в гель за счет процессов гидролиза и конденсации [98]. Этот метод может быть использован при получении наночастиц химических веществ, обладающих низкой растворимостью в жидкой фазе.

Получение НП по золь-гель технологии включает следующую последовательность операций: образование зародышей новой фазы в пересыщенном растворе; рост частиц, которым можно управлять, варьируя химический состав раствора и его pH; образование геля за счет дестабилизации коллоидного раствора; сушку и медленную термическую обработку геля при медленном подъеме температуры. В зависимости от применяемых прекурсоров золь-гель синтез можно осуществлять по двум схемам: органической и неорганической [99]. При реализации первой схемы в качестве исходных компонентов выступают органические соединения, которые подвергаются гидролизу и формируют соответствующие гидроксисоединения. Образование наночастиц в этом случае происходит в результате процессов поликонденсации. При реализации второй схемы в качестве исходных материалов чаще всего выступают растворы неорганических веществ, которые в дальнейшем разлагаются растворами сильных кислот [100].

Золь-гель методом получен порошок железа из исходного природного и техногенного сырья [101]. Последовательность операций: растворение железа в кислоте для его перехода в раствор; взаимодействие солей железа со щелочью с образованием гидроксида железа; фильтрование железа; тщательная промывка и сушка железа. В работе [102] с использованием золь-гель технологии получен наноразмерный порошок железа с размерами частиц от 94 до 381 нм из железорудного концентрата индийского месторождения. Установлено, что размер частиц и их удельная поверхность зависят от реагента, используемого для получения растворов железа, а также от температуры восстановления ультрадисперсных порошков.

С использованием золь-гель технологии получены сферические кристаллы оксида кобальта со средним диаметром частиц 85 нм и узким полидисперсным их распределением по размерам в интервале 70–100 нм, что было достигнуто введением этилацетата в качестве поверхностно-активного вещества [103].

При использовании в качестве прекурсора ацетата никеля золь-гель методом получен НП оксида никеля со средним размером частиц 4–22 нм [104]. Последовательность превращений, протекающих при синтезе:



Показано, что размер наночастиц оксида никеля определяется температурой его термической обработки.

При синтезе наноразмерного порошка оксида вольфрама золь-гель методом было установлено, что с ростом температуры обработки размер частиц увеличивается, распределение

их по размеру становится шире, однако наблюдается тенденция изменения формы частиц порошка на более сферическую (рисунок 1.3) [105].

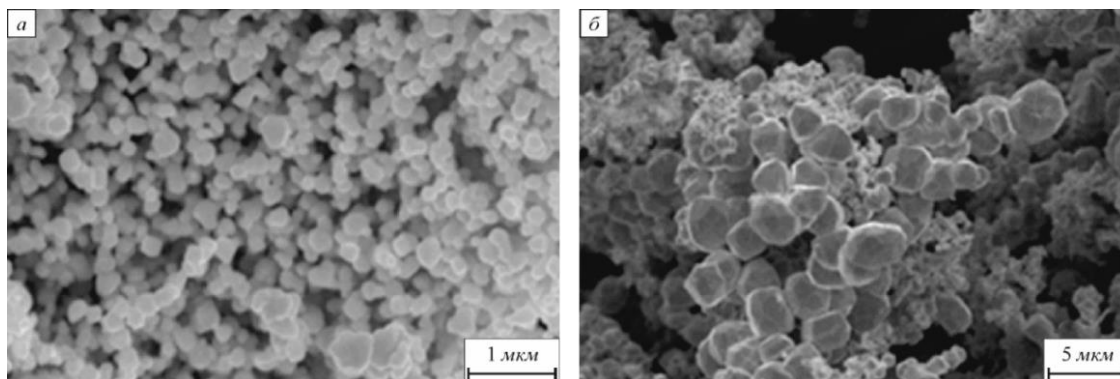


Рисунок 1.3 – Электронно-микроскопическое изображение нанопорошка оксида вольфрама WO_3 , обработанного при 800 и 900 °C [105]

Средний размер частиц полученного нанопорошка оксида вольфрама составляет 90 нм при использовании вольфрамата натрия в качестве прекурсора.

Основным недостатком золь-гель синтеза является чувствительность метода к условиям его протекания, а также агломерация частиц: требуется использование стабилизаторов.

Метод химического восстановления используют для получения наноматериалов из исходных кислородсодержащих соединений, преимущественно оксидов. В качестве восстановителей используют газы (водород, монооксид углерода, конвертированный природный газ и др.) [106].

Степень восстановления вольфрама и молибдена, а также средний размер частиц полученных металлических порошков определяются температурой и парциальным давлением водяного пара [107]. Процесс восстановления молибдена из оксида MoO_3 протекает в две стадии: восстановление до MoO_2 и последующее восстановление MoO_2 до металлического порошка. Поскольку первая реакция экзотермическая, то процесс проводят при 600 °C; восстановление до металлического порошка проходит при 1050 °C.

Изучение влияния температуры восстановления гидроксида кобальта на фазовый состав и удельную поверхность наночастиц кобальта [108] позволило установить, что увеличение температуры восстановления с 200 до 420 °C приводит к постепенному уменьшению удельной поверхности от 61,04 до 3,69 м²/г, при этом фазовый состав наноразмерных частиц представлен металлическим кобальтом при его восстановлении при температуре выше 320 °C. При восстановлении нанодисперсных гидроксида и оксида железа определено, что в результате многоступенчатого механизма процесса восстановления и, как следствие, образования

промежуточных метастабильных фаз, в конечных продуктах, наряду с металлическим железом, фиксируется присутствие Fe^{2+} и незначительное количество Fe^{3+} [109]. Возможность получения нанокристаллического порошка никеля, обладающего высокой удельной поверхностью ($120 \text{ м}^2/\text{г}$) средним размером 20–30 нм с содержанием кислорода менее 0,005 %, при восстановлении водородом гидроксида никеля при 400 °С показана авторами работы [110].

Анализ результатов, полученных при синтезе металлических порошков методом восстановления водородом, указывает на сложность процессов, протекающих при их получении, которые необходимо контролировать.

Химико-металлургический метод получения нанопорошков – это двухстадийный синтез: сначала образование маловодных гидроксидов при постоянном значении pH из соответствующих растворов солей, а затем восстановление оксидов, полученных при дегидратации соответствующих гидроксидов [111]. Общим условием формирования высокодисперсных наноразмерных осадков является сочетание высокой скорости образования зародышей с малой скоростью их роста [112].

В работе [113] получены нанопорошки железа и никеля осаждением прекурсоров-солей, их дегидратацией и восстановлением в атмосфере осушенного водорода при температуре 450 °С. Средний размер полученных частиц составляет 20–50 нм и характеризуется узким диапазоном распределения. Химический и рентгенофазовый анализ восстановленных порошков показал, что в составе НП никеля содержание кислорода составляет 0,3 %, а в составе НП железа – 2,9 %; кроме этого в составе продуктов обнаружены оксиды. Наличие оксидов в восстановленном железе объясняется активностью поверхности НП к взаимодействию с кислородом воздуха, что приводит к неизбежному окислению.

Группой авторов [114] показана возможность синтеза химико-металлургическим способом химически чистых нанопорошков сложного состава ($\text{W} - 7,2 \text{ \% Ni} - 1,8 \text{ \% Fe} - 1 \text{ \% Co}$). Авторами сделано предположение, что вольфрамовая кислородсодержащая кислота тормозит рост частиц никеля, кобальта и железа, что выражается в смещении основных температурных эффектов на термогравиметрических кривых в низкотемпературную область при металлизации смеси. При этом процесс металлизации оксида вольфрама ускоряется за счет роста числа центров зародышеобразования на его поверхности.

Возможность синтеза НП сложного состава установлена и демонстрируется в работе [115]. Наноразмерные порошки на основе никеля, меди, оксидов Al_2O_3 и MgO были получены металлургическим методом, сочетающим осаждение сложных гидроксидов и их металлизацию в атмосфере водорода. Полученные НП выгодно отличаются химической

чистотой и узким распределением частиц по размерам, однако в силу мелкого размера частиц проявляют склонность к агломерации.

Достоинствами такого метода являются малый разброс частиц нанопорошка по размерам и низкое содержание примесей, в частности, кислорода [111]. Этот способ не требует дорогого специального оборудования, позволяет проводить восстановление при относительно низких температурах, что обеспечивает химическую чистоту порошков и дисперсность частиц. Еще одним преимуществом этого метода является гибкость технологического процесса. Однако наряду с преимуществами этот метод имеет и существенный недостаток: порошки, получаемые таким способом, характеризуются высокой степенью агрегации продуктов при осаждении и прокаливании осадков, что связано с сильно развитой поверхностью частиц и, как следствие, избыточной энергией.

Металлические НП железа можно получить методом термического разложения [116]. При этом концентрация поверхностно-активного вещества (ПАВ), в частности олеинамина, является ключевым фактором для контроля размера и формы наночастиц железа. Синтезированные частицы без содержания ПАВ флокулируются в виде кластеров размером 20–50 нм. В случае использования ПАВ концентрацией 0,0425 М полученные частицы являются сферическими со средним размером от 4,8 до 10,9 нм.

В работе [117] установлены критические условия синтеза наночастиц оксидов железа термическим разложением, которые протекают по представленной на рисунке 1.4 схеме.

В качестве прекурсоров для синтеза могут использоваться олеат железа, пентакарбонил железа и гетит. Исследователями установлена необходимость добавления ПАВ при синтезе во избежание агломерации частиц. В этом случае могут быть получены частицы размером от 2 до 30 нм. Авторами определено, что введение ПАВ в больших количествах (до молярного соотношения 25:1) изменяет кинетику реакций, что приводит к образованию более крупных частиц одинакового размера.

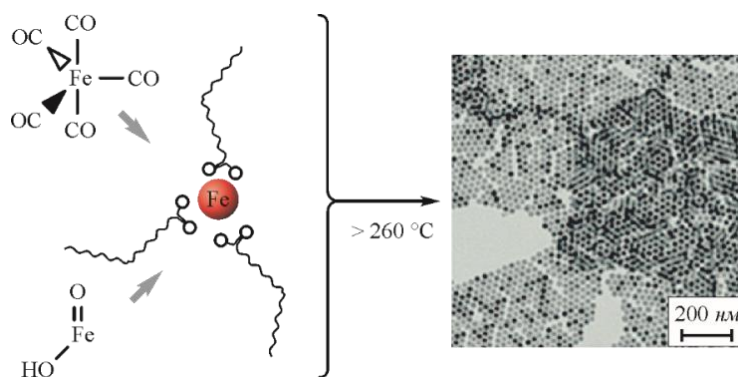


Рисунок 1.4 – Схема синтеза наночастиц оксидов железа термическим разложением [117]

Наночастицы никеля получены аналогичным методом из ацетилацетоната никеля в алкиламинах [118]. При проведении исследований выявлено, что температура реакции, скорость нагрева и тип растворителя играют важную роль в контроле над кристаллической фазой. В зависимости от условий реакций можно получить различные кристаллические модификации никеля. Дисперсность частиц регулируется только путем введения соответствующих ПАВ.

Методом термического разложения также получают металлический кобальт с размерами частиц от 8 до 200 нм из нетоксичного тетрагидрата ацетата кобальта [119], оксид кобальта кубической структуры с размером частиц 17,5 нм [120], оксид никеля со средним размером частиц 17,6–70,0 нм [121]. Во всех работах указана необходимость использования ПАВ для точного контроля дисперсности и морфологии частиц.

1.1.4. Биологические методы получения наноразмерных металлических порошков

Биологические методы синтеза относятся к экологически чистым методам получения наночастиц по сравнению с традиционными (физическими и химическими). Это симбиоз биологии и нанотехнологии, основанный на принципах и химических особенностях живых организмов, который относится к функциональным применениям биомолекул в нанотехнологии [122]. Широкий спектр биологических ресурсов, доступных в природе, включая растения и растительные продукты, водоросли, грибы, дрожжи, бактерии и вирусы, может быть использован для синтеза. Наночастицы, синтезированные биологическим методом, обладают более высокой каталитической реакционной способностью и большей удельной поверхностью. Различные бактерии имеют разные механизмы действия, однако в основном наночастицы формируются следующим образом: ионы металлов сначала адсорбируются на поверхности или внутри микробных клеток, а затем восстанавливаются до наночастиц с помощью ферментативных или неферментных методов. Список видов бактерий и варианты их вовлечения во внутриклеточный и внеклеточный синтез наночастиц многообразны и приведены в обзоре [123]. Следует отметить, что, несмотря на перспективность и возрастающий интерес к биологическим методам синтеза наноматериалов, его ограниченность состоит в невозможности его масштабирования из-за специфики применяемых биологических материалов.

1.2. Исходные материалы, применяемые для получения металлических нанопорошков (Fe, Co, Ni, W и Mo) и их оксидов

Выбор и обоснование исходных материалов для синтеза определяются методом получения наноструктур, особенностями синтеза и требованиями, предъявляемыми к продуктам. Получение НП никеля, кобальта, железа, вольфрама и молибдена и их оксидов может осуществляться из разнообразного сырья, виды которого приведены в таблице 1.1. Можно сделать ряд общих выводов.

Прекурсоры, используемые для синтеза наноматериалов, во многом определяют выбор метода синтеза. Методы, базирующиеся на подходе «снизу-вверх», перечисленные в данном обзоре, включая метод ИПД, малочисленны и имеют ограниченное применение в производстве исследованных металлических нанопорошков. Как было отмечено выше, их главными недостатками являются энергоемкость и возможность загрязнения продуктов синтеза нежелательными примесями (при механическом измельчении), а также сложности в достижении требуемого размера структурных составляющих [63–65; 77].

Это связано с тем, что в природе исследуемые элементы, за исключением железа, мало распространены, их извлечение и переработка в концентраты являются затратными, а полученные в результате обогащения руды более выгодно использовать при непосредственных прямых способах синтеза, которые одновременно позволяют исключить вредные примеси. Немногочисленны сведения о возможности использования отходов промышленных производств. Известна технология получения наноразмерного оксида железа из железосодержащего осадка, который является побочным продуктом очистки подземных вод путем аэрации [127]. Однако, несмотря на то, что осадок содержит ряд полезных составляющих (ферригидрит, гетит и гематит), его подготовка требует предварительной сушки, а после механического измельчения – термической обработки при 950 °С.

Таблица 1.1 – Примеры исходных материалов для получения наноразмерных металлических порошков и их оксидов

Конечный продукт синтеза		Исходные компоненты для синтеза по технологии		Метод получения
		«сверху-вниз» (А)	технологии «снизу-вверх» (Б)	
1		2	3	4
Fe	металлический порошок железа		<ul style="list-style-type: none"> - железорудный концентрат, прокатная окалина [101]; - лом металлов и отработанные травильные растворы [124]; - отходы травильного производства [125]; - железный проводник [55]; - спрессованный диск из металлического железа (99,5 %) [51]; - железорудный концентрат [102]; - Fe(CO)₅ [116] 	<ul style="list-style-type: none"> - осаждение из раствора [90; 101; 124; 126] Б; - химическое осаждение с восстановлением водородом [125] Б; - лазерная абляция [51] А; - электрический взрыв проводника [55] А; - механическое измельчение [64] А; - золь-гель синтез [102] Б; - механическое измельчение [65] А; - плазмохимический синтез [90] Б; - химико-металлургический метод [113] Б; - термическое разложение [116; 117] А
	Fe ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> - железосодержащий осадок сточных вод [127]; - гематит (97 % Fe₂O₃) [64] 	<ul style="list-style-type: none"> - прокатная окалина [101]; - FeCl₃·6H₂O [113; 90]; - (C₁₇H₃₃COO)₃Fe;FeOOH [117] 	
	Fe ₃ O ₄	- металлический крупнодисперсный порошок железа [65]	<ul style="list-style-type: none"> - FeCl₃ [126]; FeCl₂·4H₂O [126]; - катод из чистого железа [90] 	
Ni	металлический порошок никеля	<ul style="list-style-type: none"> - крупнодисперсный NiO [63]; - объемный образец Ni [69] 	<ul style="list-style-type: none"> - карбонильный никель техногенного происхождения [35]; - Ni(CO)₃ [96]; NiCl₂·6H₂O [97; 113]; - Ni прекурсор [50]; - карбонилы и другие металлоорганические соединения Ni [84–86] - Ni(C₅H₇O₂)₂ [118] 	<ul style="list-style-type: none"> - химическое осаждение с восстановлением водородом [110] Б; - лазерная абляция [50] А; - механическое измельчение [63] А; - ИПД [69] А; - химическое осаждение [84–86] Б; - сонохимия [77] А;

Табл. 1.1 – Продолжение

1		2	3	4
	NiO	- порошок никеля [141]	- $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [104]; - $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ni}$ [121]	- химическое осаждение [96; 97] Б; - золь-гель [104] Б; - химико-металлургический метод [113] Б; - термическое разложение [118; 121] Б
Co	металлический порошок кобальта		- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [108]; - $\text{Co}(\text{CO}_3)_2$ [96]; - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [97]; - $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{CoO}_8$ [119]; - металлическая пластина кобальта [48]	- химическое осаждение с последующим восстановлением водородом [108] Б; - химическое осаждение [96; 103; 97; 94; 95] Б; - лазерная абляция [48] А; - золь-гель синтез [103] Б; - термическое разложение [119; 120] А
	Co_3O_4		- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [103; 94; 95]; - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ [120]	
W	металлический порошок вольфрама	- H_2WO_4 [128]; - прутки диаметром 12 мм и длиной 100 мм из технически чистого вольфрама [70];	- металлическая проволока [56; 58]; - WF_6 [82; 83]; - WO_3 [107]	- восстановление водородом с предварительной механической активацией [128] А; - электрический взрыв проводника [56; 58] А; - ИПД [70] А;
	WO_3		- металлическая вольфрамовая мишень (99,7 %) в дистиллированной воде [129]; - Na_2WO_4 [105]	- лазерная абляция [129] А; - химическое осаждение из паровой фазы [82; 83] Б; - золь-гель [105] Б; - водородное восстановление [107] Б

Исходные материалы для синтеза наноразмерных металлических порошков и их оксидов при использовании подхода «снизу вверх» значительно многообразнее и включают природное, техногенное сырье, неорганические и органические химические соединения. Анализ данных, приведенных в таблице 1.1, показывает, что практика использования природных сырьевых материалов (железорудные концентраты) хорошо применима при синтезе НП на основе железа [101; 102], что связано с его широким распространением в природе и интенсивной добычей сырья.

Анализ спектра прекурсоров, применяемых для получения НП металлов химическими и физическими методами, показывает, что большим разнообразием отличаются исходные материалы для химических методов. Химические методы получения нанопорошков позволяют использовать разнообразные неорганические и органические химические соединения, содержащие соответствующие элементы, а также отходы промышленных производств. При физических способах синтеза требуется высокое содержание металла в прекурсорах, например, при использовании лазерной абляции или метода электрического взрыва проводника.

Следует отметить, что органические соединения применяют при химическом осаждении из паровой фазы [81; 84–86], термическом разложении [118; 119; 121], реже при золь-гель и плазмохимическом синтезах [89; 104]. Неорганические соединения, преимущественно водные и безводные хлориды, нитриты и карбонаты металлов, находят более широкое применение при химическом осаждении [10; 49], золь-гель синтезе [94–97; 105] и в химико-металлургическом методе [113].

Особого внимания заслуживает рассмотрение техногенного сырья, которое является более предпочтительным с экологической и экономической точек зрения и представляет наибольший интерес при масштабном промышленном производстве наноразмерных порошков.

Наиболее известным материалом, относящимся к категории техногенного и широко исследованным в настоящее время при получении НП оксида железа, является прокатная окалина, в которой среднее содержание оксида железа составляет 72 % [130]. Окалина состоит из вюститита, магнетита и гематита. Для ее удаления с поверхности полосы применяется химический метод, в результате получают оксидный порошок, являющийся ценным материалом, который можно использовать в дальнейшем для получения тонкодисперсных порошков железа. Достаточно перспективными отходами металлургического производства являются также агломерационные шламы с содержанием железа до 60 % [26]. Имеются сведения о синтезе наноразмерного порошка железа высокой чистоты (98,5–99,8 %) из лома металлов и отработанных травильных растворов [124]. В работе [125] показана возможность

синтеза наноразмерных Fe-Co порошков сложного состава с высокой удельной поверхностью при использовании отработанного солянокислого травильного раствора.

Основными видами никельсодержащих отходов являются электрохимические отходы, отработанные катализаторы и отходы сложнелегированных сталей на никелевой основе [131]. Проведены исследования по получению НП никеля, которые показали перспективность использования такого техногенного сырья, как крупнодисперсный карбонильный никель (Норильский никелевый комбинат) [33].

Вторичное сырье вольфрама в основном представлено отходами металлического вольфрама и его сплавов, а также отходами вольфрамсодержащих твердых сплавов [132].

В качестве вторичного сырья для получения вольфрама используется отработанный алмазный и твердосплавный инструмент [133], который перерабатывают путем анодного растворения в гидроксидхлоридном расплаве. Конечным продуктом переработки является оксид вольфрама. Показана возможность использования в качестве техногенного сырья для получения наночастиц вольфрама сердечников утилизированных бронебойных снарядов из сплава, содержащего 90,06 % W, 6 % Ni, 3,94 % Fe, а также резцов для токарного инструмента из сплава, содержащего 92,5 % WC и 8 % Co [134]. Получение наночастиц осуществляли методом механического измельчения с применением диспергирующей жидкости. Также известны варианты фторидной технологии переработки отходов молибдена и вольфрама, которые заключаются во фторировании отходов элементарным фтором, последующих очистке образованного фторида методом низкотемпературной вакуумной сублимации и восстановлении соли до металла водородом в газовой фазе [135].

1.3. Регулирование дисперсного состава наноразмерных металлических порошков

Методы синтеза наноразмерных порошков непосредственно связаны с методами их стабилизации. При рассмотрении способов получения НП было отмечено, что в случае применения термического разложения, золь-гель синтеза и ряда других возникает проблема агломерации частиц. При восстановлении кислородсодержащих НП удельная поверхность частиц и их склонность к агломерации являются факторами, чувствительными к условиям проведения процесса. Агломерация наноразмерных частиц в более крупные агрегаты осуществляется за счет адгезии вследствие высокой удельной поверхности, которая для наночастиц может достигать сотен $\text{м}^2/\text{г}$. Поверхностные атомы имеют нескомпенсированные химические связи, направленные наружу, чем объясняется высокая химическая активность наночастиц и их склонность к агломерации [136]. В работе [137] агломерация рассматривается

как альтернативный путь самопроизвольного процесса уменьшения поверхностной энергии наночастиц наряду с атомным, групповым и химическим механизмами.

С одной стороны, сформированные агломераты могут сильно отличаться по свойствам от отдельных частиц из-за увеличения размерных характеристик [138]. С другой стороны, при их использовании в качестве наполнителей или одного из компонентов смеси, что подразумевает введение и равномерное распределение частиц между компонентами, агломерация не допускается, а образуемые агрегаты должны быть эффективно разрушены и смешаны с другими материалами. Кроме того, свойства материалов, получаемых из наноразмерных порошков, и технологичность производственного процесса напрямую зависят от их характеристик, что проиллюстрировано схемой, приведенной на рисунке 1.5 [139].

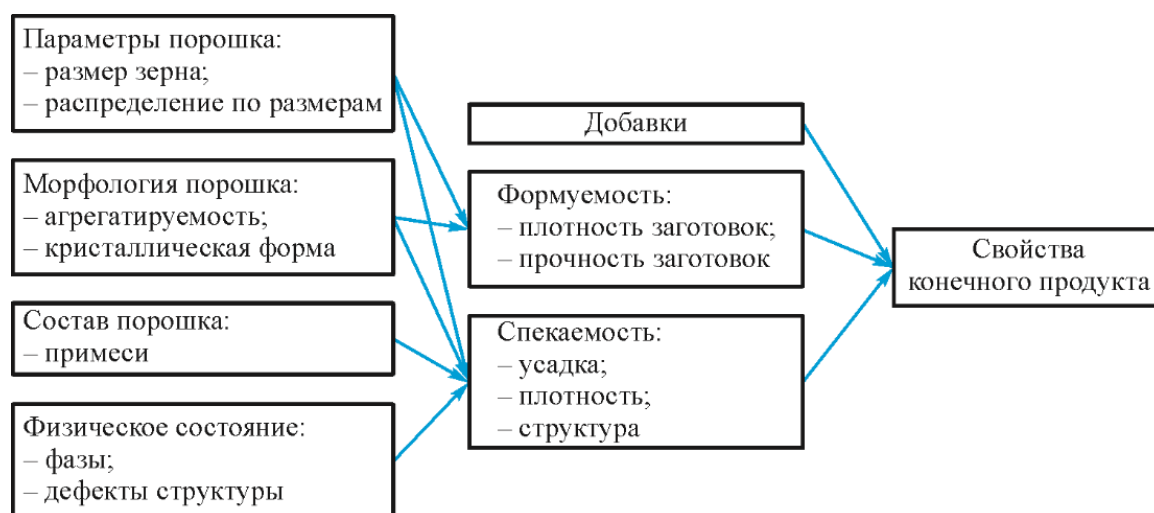


Рисунок 1.5 – Влияние характеристик синтезируемого порошка на свойства конечного материала [139]

Размерные характеристики НП оказывают влияние на все последующие стадии получения наноматериалов. В связи с этим предотвращение агрегации наночастиц является актуальной задачей.

1.3.1. Способы стабилизации наноразмерных частиц

Различают два способа стабилизации – электростатическую и полимерную. Электростатическая стабилизация заключается в том, что реакции проводят при избытке одного из исходных веществ. При этом в дисперсионной среде содержатся те же ионы, что и образующие ядро частицы дисперсной фазы. Эти ионы адсорбируются на электрофильной поверхности частиц. При адсорбции образуется двойной электрический слой, который приводит к кулоновскому отталкиванию между отдельными частицами [140]. Таким образом,

если электрический потенциал, сопутствующий двойному электрическому слою, довольно высок, электростатическое отталкивание будет предотвращать процессы агломерации. Однако коагуляция электростатически стабилизированного золя может наступить при увеличении ионной силы дисперсионной среды [141].

Процессы агломерации частиц, стабилизированных методом двойного электрического слоя, изучались в работе [142]. Ученые отмечают, что на агрегативную устойчивость НП оказывает значительное влияние величина электрокинетического ζ -потенциала. Так, при величине последнего 30–40 мВ в водной суспензии НП присутствуют как наноразмерные частицы, так и первичные агрегаты (35–50 %) размером на три порядка больше размера наночастиц. Уменьшение электрокинетического ζ -потенциала до –40 мВ приводит к резкой агрегации частиц. Наноразмерные порошки удалось получить при использовании в качестве электростатического стабилизатора цитрата натрия.

Важно отметить, что при рассмотрении электростатического взаимодействия в данной модели сделано предположение: наночастицы являются идеальными металлическими шариками, без учета влияния квантовых эффектов на их электронную структуру. Эти эффекты могут быть особенно выражены для частиц размером менее 1 нм, что ограничивает применение данного вида стабилизации при получении достаточно мелких частиц [143]. Одним из недостатков такой стабилизации является также ее чувствительность к ионной силе дисперсионной среды. Кроме того, процесс стабилизации работает только в полярных жидкостях, которые могут растворять электролиты. Однако из-за простоты и низкой стоимости процесса электростатическая стабилизация широко используется для стабилизации дисперсий в водных средах.

Другой способ предотвратить коагуляцию коллоидных частиц – адсорбция на поверхности частицы больших молекул, таких как поверхностно-активные вещества. Молекулы, адсорбированные на поверхности, создают стерический барьер и ограничивают движение в пространстве между частицами, что приводит к уменьшению энтропии и к увеличению свободной энергии частиц.

Одновременно из-за локального увеличения концентрации адсорбированных молекул происходит их взаимопроникновение, приводящее к возникновению осмотического отталкивания. Ограничение процесса роста и размеров частиц может достигаться как регулированием количества соединения металла, так и контролем процесса нуклеации частиц. В качестве примера стерических стабилизаторов или сурфактантов могут выступать: мицеллы, ПАВ, везикулы (в том числе полимерные), микроэмульсии, растворы полимеров, полимерные композиты, пленки, блок-сополимерные мицеллы, неорганические и органические гели.

Размер и химическая природа этих молекул определяют степень стабилизации. В случае использования в качестве стабилизаторов высокомолекулярных полимеров, размер которых значительно превышает характерный размер наночастиц, вокруг последних формируется сфера, инкапсулирующая наночастицу (рисунок 1.6).

Другим важным требованием является то, что стабилизатор должен адсорбироваться достаточно сильно на поверхности наночастиц, чтобы предотвратить его спонтанную десорбцию [144].

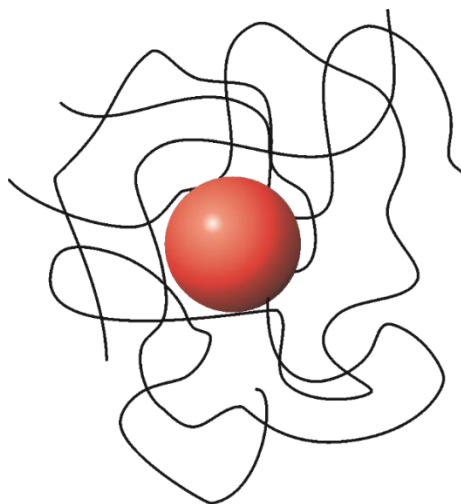


Рисунок 1.6 – Схематическая иллюстрация полимерной стабилизации [144]

По сравнению с электростатической полимерная стабилизация имеет ряд достоинств: относительная нечувствительность к присутствию электролита, равная эффективности действия как в водной, так и не в водной среде; равная эффективность при высоком и низком содержании твердых веществ. Кроме этого, для полимерной стабилизации характерна обратимость флокуляции, которая заключается в том, что стабилизированные суспензии могут быть обратимы путем разбавления концентрации [144].

При стабилизации возможно сочетание стерического и электростатического механизмов [141]. В работе [145] в качестве стабилизаторов наночастиц, полученных плазменным способом, использовали водные акрилатные и уретановые дисперсии. Суть метода модификации заключалась в том, что после сублимации нанопорошка в высокочастотной плазменной установке наночастицы улавливались в барботере, заполненном раствором стабилизирующих и модифицирующих добавок. Таким образом, частицы покрывались тонкими пленками, которые препятствовали агломерации и окислению частиц.

1.3.2. Основы строения и классификация поверхностно-активных веществ

Как было отмечено выше, использование в качестве стабилизаторов высокомолекулярных соединений, к которым относятся ПАВ, является наиболее предпочтительным. Поверхностно-активные вещества имеют органическую природу и дифильное строение [146]. Именно двойственность молекул этих соединений обуславливает их поверхностную активность. На границе раздела фаз такие молекулы собираются за счет того, что погружают гидрофильную часть в воду, при этом изолируя от воды гидрофобный компонент [147].

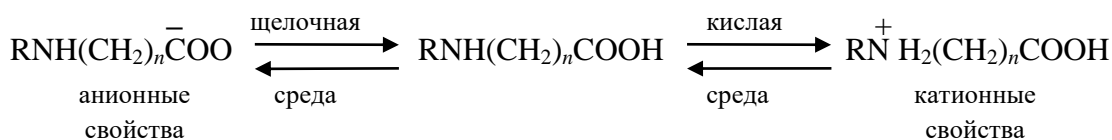
Для того, чтобы правильно подобрать ПАВ к той или иной дисперсной системе, проанализируем классификацию ПАВ по определяющим признакам. По характеру адсорбции и механизму стабилизации ПАВ делятся на низкомолекулярные соединения дифильного характера, т. е. соединения, имеющие гидрофильную группу – «голову» и гидрофобный «хвост», и высокомолекулярные соединения, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи [147].

По способности к диссоциации ПАВ разделяют на ионогенные (способные диссоциировать в водном растворе) и неионогенные (не склонные к диссоциации в водных растворах) [148]. В свою очередь ионогенные ПАВ можно разделить на катионные и анионные, в зависимости от того, какой ион проявляет поверхностную активность [149] (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Классификация ПАВ по способности к диссоциации

Вид ПАВ	Полярные группы или соединения	Способность к диссоциации и поверхностный заряд наночастиц
Ионогенные анионные	карбоксилаты, сульфаты, сульфонаты и фосфаты	отрицательный заряд
Ионогенные катионные	атом азота в качестве центрального катионного заряда (производные аминов)	положительный заряд
Неионогенные	полиэфир или полигидроксильная группа	не диссоциируют

Выделяют также амфолитные ПАВ – соединения, образующие в водном растворе в зависимости от условий (преимущественно pH) анионактивные или катионактивные вещества за счет содержания в своем составе двух функциональных групп кислого и основного характера [150]:



По физико-химическому механизму действия в растворе П.А. Ребиндер разделил ПАВ на два класса: истинно растворимые в воде и мицеллярнорастворимые [151; 152]. К первому классу относят вещества, которые растворяются в воде за счет того, что в их составе присутствуют либо слабогидрофильные функциональные группы, либо слаборазвитый углеводородный радикал. Молекулы этих веществ не проявляют стабилизирующего действия. Мицеллярнорастворимые ПАВ – это соединения, образующие в растворе мицеллы при критической концентрации, которая зависит от ряда факторов, таких как концентрация и природа ПАВ.

Таким образом, мицеллообразование является альтернативным механизмом адсорбции, при котором может быть уменьшена межфазная энергия между раствором и ПАВ [153]. Этот процесс является термодинамически выгодным, поскольку он приводит к увеличению энтропии системы [154]. Важным свойством мицелл является их способность солюбилизовать, т. е. значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах или полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В растворах ПАВ не только возникает самоорганизация молекул в мицеллах, но и появляется возможность организации кластеров металлов и оксидов металлов. В литературе описаны способы стабилизации наночастиц за счет покрытия их поверхности защитными лигандами, включая как низкомолекулярные органические молекулы (малые молекулы лигандов), так и полимеры. В результате комплексного исследования установлено [155], что лиганды играют важную роль в определении размера, формы и межчастичного расстояния между наночастицами, а также в определении свойств границ раздела между лигандами и поверхностью наночастиц и границы раздела между наночастицей и ее средой (рисунок 1.7).

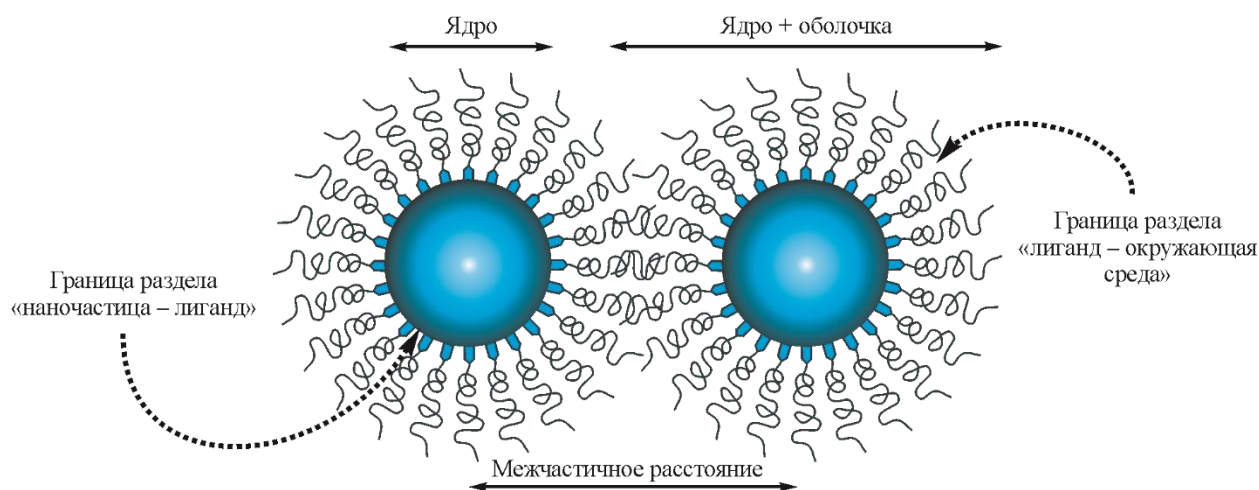


Рисунок 1.7 – Схематичное изображение контролируемых параметров при стабилизации наночастиц [155]

Хотя химия поверхности наночастиц является наиболее важной при определении физических свойств и выборе стабилизатора, авторами подчеркивается, что именно химическая природа лигандов определяет, как наночастицы будут взаимодействовать между собой в дисперсной среде. Аналогично результатам, представленным в работе [143], авторы подтверждают необходимость использования высокомолекулярных полимерных лигандов для стабилизации частиц размером более 10 нм.

1.3.3. Применение сурфактантов для стабилизации наночастиц металлов

Как было указано выше, для стабилизации наночастиц применяются проявляющие поверхностно-активные свойства органические соединения различного химического состава и природы [156].

Известно применение полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата в качестве ПАВ для стабилизации наночастиц меди [157]; установлено, что концентрация ПАВ оказывает определяющее влияние на устойчивость наночастиц. Вышеуказанная зависимость носит экстремальный характер. Так, до концентрации 6,3 мМ (моль/л) наблюдается рост оптической плотности дисперсии, а при большей концентрации – ее снижение. Это объясняется тем, что при концентрации 6,3 мМ ПАВ равномерно распределяется по всем частичкам НП с образованием равномерного адсорбционного слоя.

В работе [158] исследовано влияние комплекса поверхностно-активных веществ различной природы (как неионогенного (Tween 80), так и катионогенного (ГМТА, СТАВ) и анионогенного (АОТ)) на размер частиц НП и их стабильность. Авторами установлено, что наночастицы со средним размером 10 нм образуются при концентрации основного ПАВ Tween 80 2 мМ, при этом введение дополнительных ПАВ как катионогенной, так и анионогенной природы влияет на форму и размер наноразмерных порошков. В первом случае образуются частицы формы, близкой к сферической, а во втором – разветвленные дендриты, что связано с различной адсорбцией молекул этих веществ на поверхности наночастиц.

Определено положительное влияние на стабилизацию наночастиц полиэтиленгликоля при получении наноразмерных частиц золь-гель методом [159]. Установлено, что рациональным является введение раствора стабилизатора на стадии гидролиза, что позволяет получать частицы размером 30–40 нм, не склонные к агломерации.

Группой авторов [160] изучена возможность применения катионного (цетилтриметиламмоний бромид) и анионного (лаурилсульфат натрия) ПАВ в качестве стабилизатора наноразмерных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в дисперсии. Установлено, что введение анионного ПАВ не приводит к стабилизации наночастиц, что связано с адсорбированием

мелких катионов натрия на поверхности частиц, в то время как крупные анионы переходят в раствор. Действие катионных ПАВ противоположно: стабилизирует дисперсию, предотвращая агломерацию частиц.

В работе [161] исследовали адсорбцию на наночастицах оксида железа Fe_2O_3 различных поверхностно-активных веществ, отличающихся строением углеводородного радикала и количеством оксиэтильных групп. Авторами показано, что стабилизация индивидуальных частиц наблюдается при использовании хемосорбирующихся ПАВ с неразветвленным радикалом.

Авторами [162] получены агрегативно-устойчивые золи оксида вольфрама WO_3 при использовании в качестве стабилизатора неионогенного ПАВ – этоксилата. Подробно изучено влияние температуры и концентрации ПАВ, а также водородного показателя среды, в которой проводился синтез наночастиц золь-гель методом, на их средний размер и агрегативную устойчивость. Установлено, что стабилизация частиц триоксида вольфрама наблюдается при $\text{pH} = 3$ и концентрации ПАВ 2 кМ (критическая концентрация мицеллообразования), при этом наночастицы имеют пластинчатую форму с размером, не превышающим 100 нм.

На примере НП, полученных электровзрывным методом, в работе [163] показана возможность использования низкомолекулярных ПАВ (натриевые соли карбоновых кислот: ацетаты, оксалаты и цитраты) для их стабилизации. Определено, что химия поверхности частиц и соответствующего стабилизатора оказывают определяющее влияние на дезагрегацию частиц. Отмечено, что в нейтральной и кислой среде агрегация частиц уменьшается с увеличением основности кислот.

При исследовании возможности стабилизации наночастиц оксида железа в работе [164] изучены 4 %-ный раствор поливинилового спирта, растворы этилового спирта и 0,1 %-ный раствор додецилсульфата натрия. Показано, что использование 0,1 % додецилсульфата натрия приводит к увеличению удельной поверхности нанопорошка, а осаждение в присутствии 25 % этилового спирта способствует формированию наночастиц железа игольчатой формы (рисунок 1.8).

Следует также отметить, что не только выбор метода и исходных материалов для синтеза определяют гранулометрию наночастиц, но и использование стабилизаторов, которые способствуют сохранению стабильности размера и формы наночастиц в течение длительного времени.



Рисунок 1.8 – Электронно-микроскопическое изображение кристаллов гидроксида железа, осажденного 25 %-ным раствором этилового спирта [164]

1.3.4. Методы пассивации нанодисперсных материалов

Когда нанопорошки металлов подвергаются воздействию воздуха, молекулярный кислород адсорбируется на поверхности частиц, что приводит к их окислению. Следует отметить, что для металлов с низким значением стандартного электродного потенциала (например, никель, железо, медь, кобальт) процесс окисления протекает быстро, в отличие, например, от металлов с высоким электродным потенциалом (золото), взаимодействие с кислородом которых не приводит к их заметному окислению при нормальных условиях [143]. Окисление металлов является сложным процессом [165], и диссоциативная адсорбция кислорода на поверхности металла является ключевым этапом. Прямой идеей защиты металла от окисления является предотвращение адсорбции кислорода путем модифицирования поверхности наночастиц.

Известно, что некоторые ПАВ, которые вводятся для стабилизации дисперсного состава, одновременно предотвращают и окисление поверхности [166]. Как правило, энергия адсорбции стабилизатора должна быть значительно выше, чем энергия адсорбции молекулярного кислорода. Однако выбор подходящего стабилизатора является достаточно трудным. В связи с этим применяется пассивация, заключающаяся в образовании защитного слоя из молекул другого вещества, который будет компенсировать химическую активность поверхности частиц. Методы пассивации наноразмерных частиц условно можно разделить на три группы. К первой группе относятся методы, использующие в качестве пассивирующих компонентов различные газы (азот, аргон) и пары кислот.

Авторы работы [167] исследовали процесс пассивации НП алюминия и цинка, полученных методом электрического взрыва проводников в атмосфере азота. В качестве способа пассивации они использовали метод напуска газа в емкость с наноразмерным металлом в течение трех суток. В результате исследований установлено, что температура в объеме НП

возрастала до 80 °С, и это приводило к спеканию мелкоразмерной фракции. Авторами предложен ряд приемов, позволяющих снизить температуру нанопорошка в процессе пассивации. Одним из таких приемов являлась оптимизация скорости потока воздуха. В качестве другого способа снижения температуры порошка предложено создание искусственных пассивирующих газовых сред (смесь кислорода O_2 и аргона Ar) с концентрацией кислорода в аргоне менее 2,5 %, что позволило поддерживать температуру не выше 50 °С [167]. Использование кислорода успешно применяли [168] для пассивации наночастиц железа, полученных методом испарения в инертном газе, а также оксида кобальта, полученного путем термического разложения карбонила кобальта в присутствии органических поверхностно-активных веществ [169]. Некоторыми авторами при этом показано, что пассивация наночастиц может приводить к изменению их фазового состава, например $Co \rightarrow \gamma-Co$ [108].

Ко второй группе относятся методы, где пассивирующий эффект достигается при взаимодействии НП с жидкими веществами (олеиновая кислота, гептан и другие). В работе [170] наноразмерный порошок железа пассивировали олеиновой кислотой. На поверхности металла образовалась защитная пленка, состоящая из двух самособирающихся слоев сополимера олеиновой кислоты с кислородом.

Были исследованы свойства порошков, полученных в результате механоактивации железа в среде гептана с добавками винилтриэтоксисилана (ВТЭС) [171]. Пассиватором в данном случае выступал гептан, а ВТЭС использовался в качестве сурфактанита. В результате получали нанокompозит, содержащий смесь фаз $\alpha-Fe$ и Fe_3C , разделенных прослойками третьей фазы (силикат железа, диоксид кремния).

К третьей группе относятся методы, в которых формирование наночастиц осуществляется непосредственно в среде полимера; пассиватором в данном случае выступает полимерная матрица. При этом пассивация может осуществляться как в случае механического введения наноразмерных частиц, так и в случае проведения синтеза в самой матрице. Подходы, приводящие к получению полимер-иммобилизованных наноразмерных частиц металлов и их оксидов, являются двухстадийными. Процесс включает в себя молекулярное диспергирование с последующей конденсацией атомарного металла в наночастицы. Эти стадии быстро следуют одна за другой, в результате протекает единый сложный процесс возникновения зародышей и роста твердой металлической фазы [172]. Сложность реакций, протекающих при данном способе, ограничивает его применение в силу сложности контроля.

1.4. Кинетические закономерности восстановления и спекания дисперсных оксидных систем

Для описания кинетики процессов, протекающих в гетерогенных системах, применяют эмпирические модели, устанавливающие функциональную зависимость степени превращения (α) от времени (t).

Уравнение Авраами-Ерофеева, хорошо описывающее реакции разложения, имеет вид [173]:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1.4)$$

где k – константа скорости; n – кинетический параметр процесса.

Для случая топохимического процесса с участием частиц твердой фазы, протекающего в кинетической области реагирования, скорость реакции пропорциональна поверхности непрореагировавших частиц и описывается уравнением [174]:

$$1 - (1 - \alpha)^n = kt/r_0, \quad (1.5)$$

где $n = 1/3, 1/2$ и 1 для случаев трехмерных, двумерных и одномерных реагирующих частиц; r_0 – радиус реагирующих частиц.

Уравнение «сокращающейся сферы» Грея-Веддингтона:

$$(1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (1.6)$$

также хорошо описывает кинетику процессов, протекающих в кинетической области.

На практике для описания процессов восстановления, протекающих в кинетическом режиме, используют уравнение Мак Кевана [175]:

$$r_i d_0 [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] = kt, \quad (1.7)$$

где r_i – средний размер частиц, м; d_0 – содержание кислорода в оксиде, в долях единицы.

Уравнение (1.7) является усовершенствованным уравнением (1.6), так как учитывает размер частиц и долю кислорода в оксиде. Константа скорости имеет размерность м/с и характеризует скорость движения границы раздела металл-оксид. К преимуществам этой

модели можно отнести простоту, удобство применения и хорошее соответствие экспериментальным данным по восстановлению порошковых оксидов.

Если скорость процесса определяет массоперенос, и в ходе процесса происходит постепенный рост слоя продукта, то описывающее этот процесс уравнение, впервые полученное Яндером, имеет вид [173]:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = 2kD \frac{t}{r_0^2}, \quad (1.8)$$

где D – коэффициент диффузии.

На базе модели Яндера были разработаны модели Гинстлинга-Броунштейна, Картера, анти-Яндера (учитывается противодиффузия) и др. Общим недостатком всех моделей является узкий интервал их применения, обычно не превышающий значения $\alpha < 0,4$, когда вклад диффузии не является незначительным.

Процесс восстановления оксидов металлов газообразным восстановителем достаточно часто описывают при помощи модели сжимающейся сферы и аппарата адсорбционно-автокаталитической теории [173].

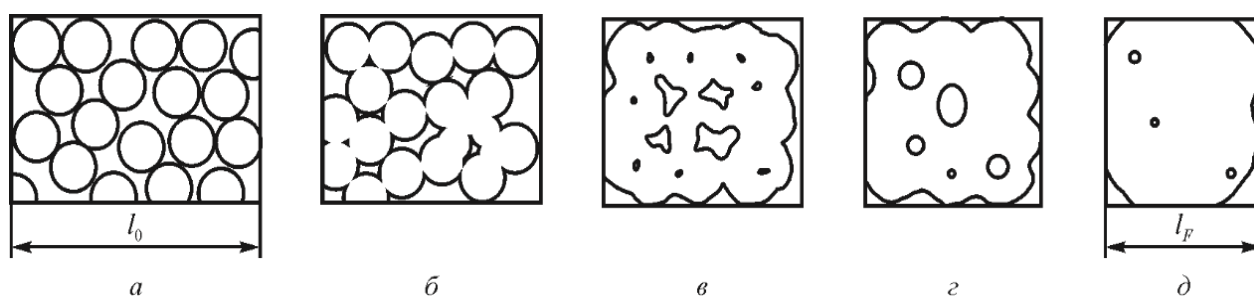
Восстановление отдельной частицы может лимитироваться процессами диффузии ионов внутри частицы через так называемый покровный слой либо доставкой восстановителя к поверхности частицы через ламинарный слой [176], состоящий из газа-восстановителя и отходящих продуктов реакции. Ламинарный диффузионный слой подобного вида возникает при окислении углерода, при определенных условиях он может определять скорость всего процесса. Толщину ламинарного слоя можно уменьшить путем увеличения потока газа либо за счет увеличения геометрического размера частицы.

Принято считать, что диффузия восстановителя к границе раздела фаз происходит через поры и трещины твердых продуктов реакции, возникающих из-за разности плотностей металлической и оксидной фазы. Существует взаимосвязь скорости восстановления газообразным восстановителем с величиной пор в слое порошка оксида. Материал с наибольшей пористостью восстанавливается с максимальной скоростью. При формировании пор в материале размером менее 50 нм на скорость процесса может влиять кнудсеновская диффузия, которая увеличивается с увеличением давления и падает с ростом температуры.

В качестве альтернативы рассмотренной выше модели в работе [177] предложена квазигомогенная модель: предполагается, что внешний газ проникает внутрь частицы и взаимодействует с веществом во всем объеме. В этом случае скорость реакции одинакова на

различных участках частицы, что возможно имеет место при восстановлении в условиях динамических слоев внутри вращающихся печей.

Использование порошков с малыми размерами частиц приводит к ухудшению газопроницаемости шихты, что связано со значительным уменьшением поровых каналов и интенсивным спеканием образующихся частиц металла. Склонность к спеканию наноразмерных частиц объясняется их стремлением уменьшить избыточную свободную энергию, которой они обладают ввиду высокой удельной поверхности. На рисунке 1.9 представлена эволюция структуры порошкового материала в ходе спекания [174].



а – механический контакт частиц; *б* – образование перешейков;

в – образование закрытых пор; *г* – округление пор; *д* – исчезновение пор

Рисунок 1.9 – Последовательные стадии спекания прессованного образца, состоящего из сферических частиц, от начального (l_0) до конечного (l_F) размера [174]

Согласно предлагаемому механизму [178; 179], процесс спекания состоит из трех характерных этапов. На начальной стадии происходит припекание порошинок (частиц) друг к другу, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними (рисунок 1.9 *а*). На этой стадии каждая из них сохраняет структурную индивидуальность. На второй стадии пористое тело может быть представлено в виде совокупности беспорядочно перемежающихся фаз – фазы вещества и фазы «пустоты»; на этой стадии формирование замкнутых пор еще не заканчивается, а контакты между частицами уже исчезают, и границы между элементами структуры оказываются расположенными произвольно, вне связи с начальным расположением границ между исходными порошинками (рисунок 1.9 *б, в*). На третьей стадии в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры, число и общий объем которых могут уменьшаться, приводя к уплотнению порошкового тела (рисунок 1.9 *г, д*).

Работы [180–182] посвящены исследованию процессов спекания при получении наноразмерных материалов. Предложена модель начальной стадии спекания НП, описывающая экспериментально установленную зависимость температуры начала спекания ($T_{\text{нс}}$) от среднего размера частиц d , а именно, $\ln T_{\text{нс}} \sim -d^{-1}$. Выявлено соотношение между $T_{\text{нс}}$ НП и температурой

плавления наночастиц $T_{пл}$. Показано, что для НП меди, серебра, вольфрама и молибдена отношение $T_{ис}/T_{пл} \sim 0,3$. Из полученных данных можно сделать предположение, что после восстановления при температурах меньших, чем $0,3T_{пл}$, НП находятся в начальной стадии спекания.

Кинетические закономерности при переходе от восстановления отдельной частицы к восстановлению множества частиц, находящихся в слое, различны. Слои подразделяют как по характеру их размещения относительно движения газового потока, так и по природе сил, вызвавших возникновение этого слоя [183; 184]. 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); вибрирующий (слой идеального смещения). По природе вызвавших сил существуют следующие виды слоя: кипящий; падающий; вибрационный; вихревой [184].

С целью ускорения восстановительных процессов за счет исключения влияния внешней диффузии была предложена идея проведения процесса восстановления порошковых материалов в условиях псевдокипящего слоя [185], когда снизу подается газ-восстановитель, частицы находятся во взвешенном состоянии без контакта друг с другом. Несмотря на большое количество работ в этом направлении [186–189], заявленный результат по мгновенному (не более 1 с) восстановлению отдельных частиц не был достигнут из-за формирования на поверхности частиц так называемого ламинарного слоя, состоящего из молекул газа-восстановителя и продуктов реакции. В системе твердая частица – газовая фаза быстро устанавливается термодинамическое равновесие. Таким образом, диффузия водорода к поверхности и обратная диффузия продуктов реакции становятся невыгодными. При этом для восстановления отдельной частицы требуются минуты, что не является приемлемым. Кроме того, восстановление наноразмерных порошков в псевдокипящем слое представляет большую трудность ввиду их малых размеров и трудности подбора скорости газового потока, не приводящей к выносу частиц из реактора.

В работах [190–195] представлены результаты по использованию вихревого магнитного поля, возникающего в магнитном индукторе, для интенсификации процессов восстановления порошковых материалов. С целью создания условий для формирования вихревого слоя в исходную шихту добавляли затравку из восстановленных магнитных порошков в количествах, необходимых для обеспечения движения порошковой массы и обеспечения перевода частиц во взвешенное состояние. Установлено, что проведение процесса восстановления в вихревом магнитном поле позволяет значительно повысить скорость восстановления порошков за счет

уменьшения влияния внешней диффузии. Кроме того, в работах [190; 191; 196] было установлено существенное снижение температуры начала восстановления оксидов железа, никеля, кобальта и меди с частицами размером 1–10 мкм различной формы в вихревом слое ферромагнитных частиц. Метод применим для восстановления магнитных материалов. При изучении кинетики восстановления немагнитных оксидов для создания вихревого слоя авторы использовали порошки магнетита и железа, что часто приводило к образованию застойных зон, в которых материал не промешивался, комковался, что вызывало образование флокулов. Магнитные частицы лишь разрыхляли верхнюю часть застойного слоя, но не перемешивали ее, что снижало скорость восстановления: и процесс переходил в потоколимитируемую область реагирования.

Вопрос влияния электромагнитного поля на кинетику процессов изучен недостаточно. В литературе встречаются данные как положительного влияния магнитного поля на кинетику восстановления оксидов, так и отрицательного. В работе [197] показано, что наложение магнитного поля увеличивает скорость восстановления порошка оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , но замедляет процесс восстановления оксида FeO . В работе [198] показано, что с ростом напряженности поля скорость восстановления оксида Fe_3O_4 повышается в пределах температур ниже точки Кюри магнетита. Из результатов работы [199] следует, что на кинетику процессов восстановления оксидов NiO , Fe_2O_3 и Co_3O_4 магнитное поле существенного влияния не оказывает. В работе [200] 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 не наблюдался.

Результаты, полученные в работе [200], не характерны для наноматериалов, так как в большинстве случаев уменьшение размеров структурных составляющих менее порога 100 нм приводит к значительному изменению свойств благодаря размерному фактору [201], который оказывает влияние на кинетику окислительно-восстановительных процессов. В работах [202; 203] показано, что при уменьшении размера частиц ниже порогового значения меняется механизм процессов. В частности, уменьшение размеров частиц гематита со 107 до 2 мкм приводит к уменьшению энергии активации восстановления с 78,3 до 36,9 кДж/моль [203].

1.5. Перспективы практического использования нанопорошков металлургического назначения

Большой научный и практический интерес к получению наночастиц и наноматериалов обусловлен тем, что многие их физические, химические и термодинамические свойства существенно отличаются от свойств составляющих атомов или молекул макроскопического вещества, что открывает большие возможности для получения новых технологий на их основе, включая нанoeлектронику, нанофотонику, медицину, хранение информации и многое другое [31]. Начало развития нанотехнологий ставило первостепенной задачей разработку способов синтеза наноматериалов и исследование многообразия их уникальных свойств. В настоящее время, когда известны способы получения нанопорошков требуемого химического состава с контролируемым дисперсным составом и распределением по размерам, стоит более практическая задача их применения, что требует анализа потенциальных областей использования.

1.5.1. Сферы применения наноразмерных порошков металлов и их оксидов

На рисунке 1.10 приведена карта распределения научных публикаций по областям применения наноматериалов на основе базы данных Web of Knowledge [204].

Таблица 1.3 – Сферы применения металлических наноразмерных порошков

Область применения	Исходные нанопорошки	Источник литературы
<i>Нанопорошки железа и его оксидов</i>		
адресная доставка лекарственных препаратов	Fe, Fe ₂ O ₃	[205; 206; 207]
материалы для биомедицинских исследований (препараты для контраста)	Fe ₃ O ₄	[207]
катализ реакций гидрирования кратных углерод-углеродных связей	Fe ₃ O ₄ в присутствии наночастиц палладия	[208]
присадки к моторным маслам	Fe преимущественно 20 нм	[209]
катализ реакций гидрирования кратных углерод-углеродных связей	γ-Fe ₂ O ₃ , Fe, Fe ₂ O ₃ 2,5 нм	[210–212]
<i>Нанопорошки кобальта и его оксидов</i>		
в качестве анодных материалов для литий-ионных батарей	Co ₂ O ₃	[213]
газовые сенсоры	Co ₂ O ₃	[213]
системы записи и хранения информации, магнитные жидкости, магнитоэлектронные устройства	Co	[214; 215]
присадки к моторным маслам	Co	[209]
катализ реакций гидрирования кратных углерод-углеродных связей	Co	[212; 216]
материалы памяти, биодатчики, датчики магнитного поля и положения	Co	[217]
<i>Нанопорошки никеля и его оксидов</i>		
материалы для оптической вычислительной техники	наночастицы никеля размером от 2 до 16 нм.	[218]
нанoeлектроника и фотоника (солнечные батареи)	NiO	[219; 220]
проводящие пленки р-типа	NiO	[221]
катализ реакций гидрирования кратных углерод-углеродных связей	Ni	[212; 216; 222; 223]
магнитоэлектронные устройства	Ni	[215]
<i>Нанопорошки вольфрама и его оксидов</i>		
катализаторы реакций гидрирования кратных углерод-углеродных связей	W	[216]
чувствительные элементы датчиков актинометрии	W	[224]
составной элемент магнитных сплавов	W	[225]
сенсоры для измерения концентрации NH ₃ , NO ₂ , H ₂ S в воздухе	WO ₃	[226; 227]
фотокатализаторы	WO ₃	[228]
<i>Нанопорошки молибдена и его оксиды</i>		
катализатор при переработке нефти	Mo	[229]
смазочные присадки, металлургические и спекающие добавки	Mo	[230]
в качестве носителя лекарственных средств	MoO ₃	[231]
материал анода литий-ионных батарей	MoO ₃	[232]

Это связано с тем, что намагниченность и магнитная анизотропия наночастиц значительно выше, чем у массивных образцов, а отличия в температурах Кюри (T_C) или Нееля (T_N), т. е. в температурах самопроизвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов наночастиц и соответствующих макроскопических фаз, достигают сотен градусов. Кроме того, у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств — высокие значения обменного взаимодействия, аномально большой магнитокалорический эффект и др. [233]. В связи с этим наночастицы железа, кобальта и никеля, а также их оксиды находят применение в биомедицине, в частности для адресной доставки лекарственных препаратов к больному органу и их концентрации в месте поражения, в качестве материалов для магнитно-резонансной томографии. Вышеуказанные нанопорошки металлов могут использоваться в магнитоэлектронных устройствах и др. За счет объемного, квантового, поверхностного и туннельного эффектов, наблюдаемых в наночастицах оксида никеля, его порошки используются в производстве солнечных батарей. Широко распространено применение нанопорошков в качестве катализаторов при переработке нефти и синтезе углеводородов. Это связано с их высокой удельной поверхностью, приводящей к высокой активности. Высокая удельная поверхность ультрадисперсных порошков оксидов металлов также делает их перспективными материалами для применения в качестве материалов для литий-ионных батарей и газовых сенсоров. Нанопорошок молибдена широко применяется во многих промышленных областях в виде смазочных присадок, в виде металлургических и спекающих добавок [234]. Присутствие нанопорошка молибдена в количестве 0,25 % приводит к снижению статического и динамического коэффициента трения между двумя поверхностями на 5 %. Его использование в составе металлургических сплавов обеспечивает повышение устойчивости сплава к коррозии. Введение наноразмерного порошка молибдена способствует снижению температуры спекания керамических порошков и получению более высокой плотности образцов [234].

1.5.2. Способы введения нанодисперсных порошков при получении объемных материалов

Анализ потенциальных сфер применения наноразмерных порошков позволил сделать вывод, что они могут эффективно применяться в составе многокомпонентных смесей для обеспечения снижения температуры спекания. Получение качественных объемных материалов зависит от равномерности распределения составляющих по объему. В работе [235] отмечается, что эффективным количеством наночастиц, способствующим снижению температуры спекания, является 3–5 %. Эффективность полученных объемных материалов определяется

однородностью смеси. Для сухих смесей, которые используются в порошковой металлургии, наиболее широкое применение находят механические способы перемешивания, которые заключаются в использовании энергоэффективных аппаратов. Рассмотрим наиболее распространенные методы перемешивания, к которым относятся перемешивание в барабанных смесительных аппаратах типа «пьяная бочка», в мельницах различных конструкций и в аппаратах вихревого слоя.

Наиболее простой вариант осуществления перемешивания выполняется в аппаратах с вращающимся барабаном, к которым относится «пьяная бочка», схематичное изображение которого приведено на рисунке 1.11.

Эффективность процесса перемешивания, которая осуществляется в аппаратах данного типа, заключается в сложной траектории движения барабана, которая меняет траекторию движения компонентов смеси, обеспечивая тем самым ее однородность. Однако аппараты данного типа используются, как правило, при малых объемах порошка, при этом требуется длительное время для достижения его однородности [235].

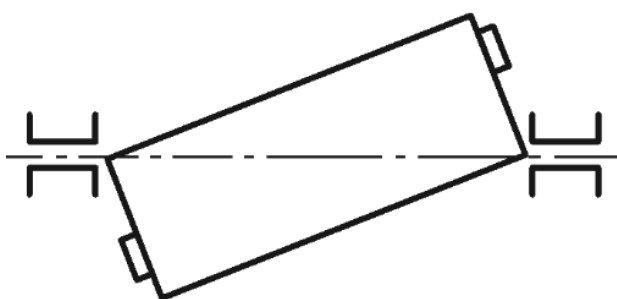


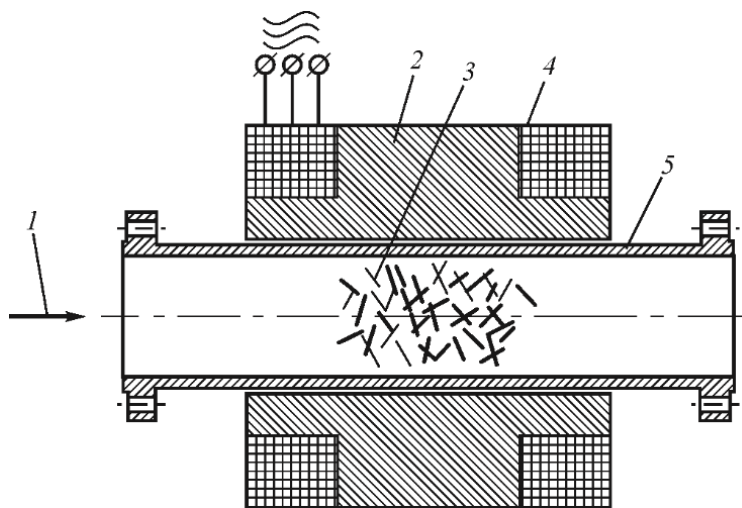
Рисунок 1.11 – Схема барабанного смесителя типа «пьяная бочка» [235]

В работе [236] предложена установка в корпусе барабана перфорированных перегородок, расположенных поперек вертикальной оси корпуса, вершины которых направлены в противоположные стороны. Это позволяет изменять траекторию и скорость движения потоков смеси и интенсивно смешивать компоненты. Однако авторами не решен вопрос длительности данной операции.

Для смешивания порошков применяются мельницы различной конструкции [237; 238], однако аналогично использованию барабанных смесителей процесс гомогенизации смеси в мельницах требует значительного времени. При длительном перемешивании могут также изменяться размер частиц и искажаться их кристаллическая структура.

В работе [239] разработан способ смешивания порошков в аппаратах вихревого слоя, в которых длительность пребывания смеси в рабочей камере составляет от 1 до 5 мин. Схема аппарата приведена на рисунке 1.12. Теоретические и практические аспекты данной технологии

были рассмотрены Д. Логвиненко [239]. Вне цилиндра имеется индуктор, который преобразует энергию переменного электрического тока, протекающего в обмотках, в энергию магнитного поля. Когда индуктор питается, частицы движутся по сложным траекториям, образуя так называемый «вихревой слой». Высокая эффективность смешивания объясняется свободным столкновением частиц материала с ферромагнитными элементами и ограниченным столкновением между двумя элементами или смешивающим материалом и корпусом цилиндра.



1 – обрабатываемый материал; 2 – электромагнитный индуктор;
3 – ферромагнитные иглы; 4 – обмотки; 5 – рабочая зона

Рисунок 1.12 – Схема аппарата вихревого слоя

Д. Логвиненко [239] считает, что наиболее важной составляющей процесса смешивания в данных аппаратах является непосредственное воздействие вращающихся игл на обрабатываемый материал, а также магнитострикция игл. Влияние магнитострикционного эффекта было подробно изучено для жидких и смешанных сред [239]. Таким образом, одной из предпосылок для эффективного измельчения в жидких и смешанных средах является появление акустических явлений. Частотный диапазон звуковых волн находится – от десятков Гц до десятков МГц. В жидкой и смешанной фазах акустические волны являются источником кавитации. Исследования [239] показывают, что доля акустических колебаний составляет не более 2 % от всей энергии, но полученные кавитационные явления оказывают значительное влияние на ход многих физико-химических процессов. Кроме того, влияние переменного магнитного поля в рабочей области аппарата на ферромагнитные иглы приводит к возникновению индукционных токов. Жидким компонентом обработанного сырья часто является вода с растворенными солями, поэтому в таких системах происходят процессы

электролиза. В отличие от жидких систем, процессы, возникающие при обработке твердых частиц в аппаратах вихревого слоя, подробно не описаны.

1.6. Анализ рынка нанодисперсных материалов

Несмотря на широкий ассортимент возможных вариантов синтеза нанопорошков и потенциальных сфер их применения, сведения об их промышленном производстве ограничены или отсутствуют, что, вероятно, связано со сложностью масштабирования процесса получения наночастиц, а также с высокой стоимостью производства. Переход на промышленное производство нанопорошков связан с целым рядом проблем, которые состоят в необходимости применения сложного технологического оборудования, большого количества исходных сырьевых материалов, в качестве которых часто используют чистые прекурсоры. Отсутствие промышленного производства наночастиц сформировало соответствующий рынок цен. Стоимость и основные мировые производители нанопорошков приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Средние мировые цены на нанопорошки в долларах США за килограмм (курс 1,22 евро за доллар США) [240–247]

	Металл	Оксиды		
Материал	Fe (25–80 нм)	Fe ₃ O ₄ (3–100 нм)	α-Fe ₂ O ₃ (5–50 нм)	γ-Fe ₂ O ₃ (5–50 нм)
Средняя цена, \$ за 1 кг	3626	1390	1330	1241
Материал	Co (25–30 нм)	CoO (50 нм)	Co ₂ O ₃ (50–100 нм)	Co ₃ O ₄ (10–80 нм)
Средняя цена, \$ за 1 кг	3100	996	1058	867
Материал	Ni (20–100 нм)	NiO (18–50 нм)	Ni ₂ O ₃ (80 нм, 71 %)	
Средняя цена, \$ за 1 кг	3014	1382	3800	
Материал	Mo (35–80 нм)	MoO ₃ (13–80 и 100 нм)		
Средняя цена, \$ за 1 кг	3577	6484		
Материал	W (40–70 нм)	WO ₃ (23–100 нм)		
Средняя цена, \$ за 1 кг	3909	1378		

Анализ данных, приведенных в таблице 1.4, свидетельствует, что стоимость нанопорошков металлов варьируется в широких пределах, при этом она в большинстве случаев значительно выше стоимости соответствующих оксидов, за исключением оксидов молибдена и никеля.

При анализе стоимости нанопорошков за основу бралось ценообразование ведущих мировых производителей: RSS – nano (Саранск, РФ), Плазмотерм (Москва, РФ), Передовые порошковые технологии (Томск, РФ), MATECK (Германия), INFRAMAT (США), SRLCHEN (Индия), NANOPOWDER (США), NANOPOWDERS-MICRONPOWDERS (США).

При сопоставлении стоимости и ассортимента продукции компаний, выпускающих нанопорошки, следует отметить, что в настоящее время рынок нанопорошков принадлежит США, что связано с широкой линейкой нанопорошков различного химического и фракционного составов, а также их оксидов. Однако следует отметить высокую стоимость нанопорошков вне зависимости от производителя и объема выпускаемой продукции. Это позволяет предположить, что небольшие количества нанопорошков с четко контролируемым фракционным составом могут производиться в лабораторных условиях.

Прогноз темпов роста мирового потребления наноматериалов свидетельствует о том, что поиск экономически выгодных вариантов синтеза наноматериалов, а также возможность их масштабного производства являются первостепенными задачами. Это подтверждается тем, что глобальный рынок металлических наночастиц в настоящее время оценивается в 13,7 млрд долл. США, и ожидается, что ежегодно он будет расти на 13,9 %, превысив отметку в 50 млрд долл. США к концу 2026 года. В течение этого десятилетнего прогнозируемого периода мировой рынок наночастиц оксидов металлов, составляющий в настоящее время 1,8 млрд долл. США, также будет устойчиво расти на уровне 10,4 % в год и достигнет более 5 млрд долл. США к концу периода. Это наглядно указывает на то, что к концу 2026 года мировой рынок наночастиц металлов будет стоить в десять раз больше прогнозируемого значения для глобального рынка наночастиц оксидов металлов. В совокупности глобальный рынок наночастиц на основе металлов и оксидов металлов в течение всего прогнозируемого периода должен расти более чем на 10 % в год [248].

Выводы по анализу литературных данных

Анализ проведенного обзора литературных источников показал, что в настоящее время разработано большое количество способов синтеза наноразмерных материалов, которые позволяют получать порошки различного состава, морфологии, дисперсности и распределения частиц по размерам. Сравнительная характеристика методов получения показала, что для синтеза наноразмерных металлических порошков железа, кобальта, никеля, вольфрама и молибдена, а также их оксидов, наиболее приемлемыми являются химические методы. Ограничение использования физических методов связано с их высокой стоимостью, малой производительностью, невозможностью получать металлические порошки с низким

содержанием кислорода и с узким диапазоном распределения частиц по размерам. Механические методы являются довольно затратными и не позволяют получать химически чистые порошки, а их дисперсный состав с трудом поддается регулированию. Среди химических способов получения выгодно отличается химико-металлургический, который, несмотря на двухстадийный механизм, характеризуется химической чистотой продуктов, узким фракционным составом и минимальным присутствием кислорода [110]. Кроме того, при использовании данного метода возможно использовать широкий спектр исходных материалов для синтеза, включающий химические соединения, природные концентраты и отходы промышленности [125]. Вовлечение в процесс получения техногенного сырья является важным с экономической и экологической точек зрения, особенно при организации промышленного производства. Рядом авторов также показана возможность синтеза химико-металлургическим методом порошков сложного состава [110, 114] за счет использования разнообразного сырья, что также является его преимуществом. Однако многими исследователями отмечается ряд общих проблем при реализации данного метода, которые заключаются в сложности стадий процессов восстановления оксидов соответствующих металлов. Результаты поиска литературы позволяют сделать вывод об отсутствии каких-либо данных по моделям восстановления наноразмерных оксидов водородом. Для описания кинетики восстановления порошков микрометрового размера используются несколько модернизированные модели, которые были разработаны более полувека назад. Сделан вывод о том, что метод восстановления оксидов в вихревом магнитном поле является перспективным для удаления ламинарного диффузионного слоя, но имеет недостатки, которые возможно устранить путем использования для обработки массивных тел (игл), а не порошки ферромагнетиков.

Кроме того отмечается, что порошки, полученные химико-металлургическим способом, склонны к агломерации [108]. Литературные источники в области вариантов стабилизации дисперсного состава частиц свидетельствуют, что полимерная стабилизация является наиболее перспективным методом. Однако этот процесс не является универсальным и зависит от ряда факторов: концентрации металлической фазы, химического состава среды, способа получения, присутствия лигандов-комплексобразователей, которые необходимо учитывать при получении нанопорошков или при переходе от получения одного материала к другому.

Анализ потенциальных сфер использования нанопорошков показал, что они находят широкое применение в различных перспективных отраслях (таких, как биомедицина), используются в реакциях катализа, в качестве спекающих добавок. Для применения нанопорошков в качестве спекающих добавок требуется оптимизации процесса введения этих нанопорошков в смесь с другими компонентами и однородность смеси. Изучение аппаратов,

применяемых для смешивания порошков, показало, что теоретически возможно использовать аппараты вихревого слоя для достижения однородности и равномерности распределения наночастиц в объеме материала за счет сложных и интенсивных процессов, которые протекают в аппарате. Однако процессы, протекающие при смешивании сухих материалов в аппаратах вихревого слоя, не описаны и мало изучены.

Производство и коммерциализация наноматериалов на территории Российской Федерации в настоящее время отсутствуют. Сдерживающим фактором для широкого применения нанодисперсных материалов является отсутствие соответствующего крупномасштабного производства.

2. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА В ХОДЕ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

2.1. Условия получения опытных партий нанодисперсных материалов

Из анализа литературных данных установлено, что химико-металлургический метод получения нанодисперсных материалов по сравнению с другими в большей степени удовлетворяет требованиям для решения поставленных в работе задач. В классическом виде он сочетает несколько стадий, которые можно представить в виде схемы (рисунок 2.1).

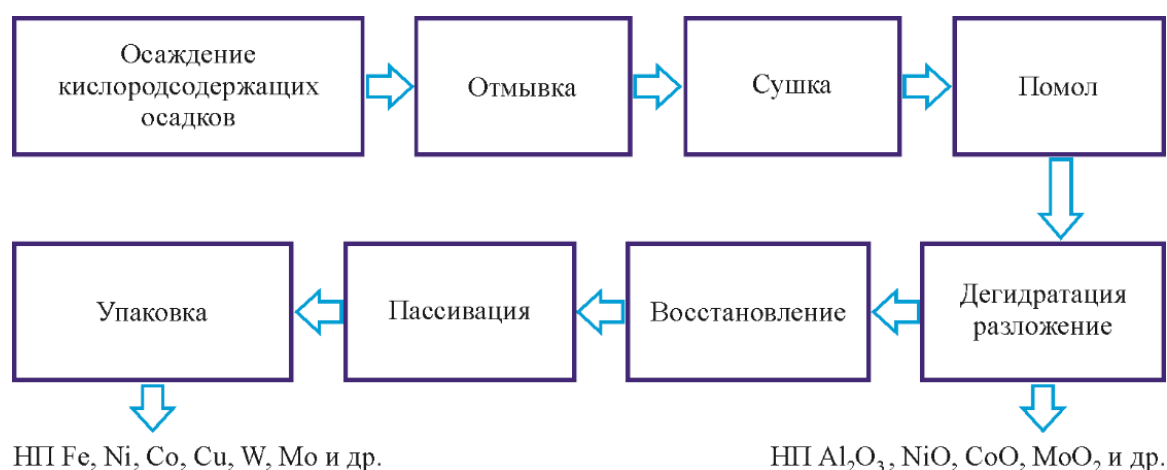


Рисунок 2.1 – Схема получения нанопорошков химико-металлургическим методом

Ниже на примере получения нанодисперсного железного порошка химико-металлургическим способом показано, как изменяя состав прекурсоров, осадителей, концентрации растворов, скорость подачи реагентов и скорость их перемешивания, а также путем введения поверхностно-активных веществ можно получать промежуточные и конечные продукты разной дисперсности, фазового состава и морфологии [249; 250].

В работе осаждение проводили путём дозированной подачи 5–10 %-ных растворов соли и щелочи при непрерывном перемешивании и контроле pH и температуры. В зависимости от используемой соли значение pH варьировалось от 8 до 11. Процесс осаждения гидроксидов металлов группы железа проводили при комнатной температуре. Регулирование pH и температуры раствора позволяет получать высокие скорости зародышеобразования и обеспечивать формирование кислородсодержащих соединений с высокой дисперсностью и узким распределением частиц по размерам.

Осаждение кислородсодержащих соединений проводили на автоматизированной лабораторной установке производства NANOCHEM, разработанной в НИТУ «МИСиС» на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов. Установка полностью автоматизирована (рисунок 2.2), состоит из стеклянного реактора для осаждения объемом 2 л, двух насосов Heidolph pumpdrive 5201, pH-метра Mettler Toledo MP230, термостата LAUDA E300, а также электромешалки Heidolph RZR 2. Управление осуществляется с помощью программного обеспечения LabVIEW software. Конструкцией предусмотрена возможность проведения осаждения в условиях ультразвуковых воздействий и электромагнитного излучения.

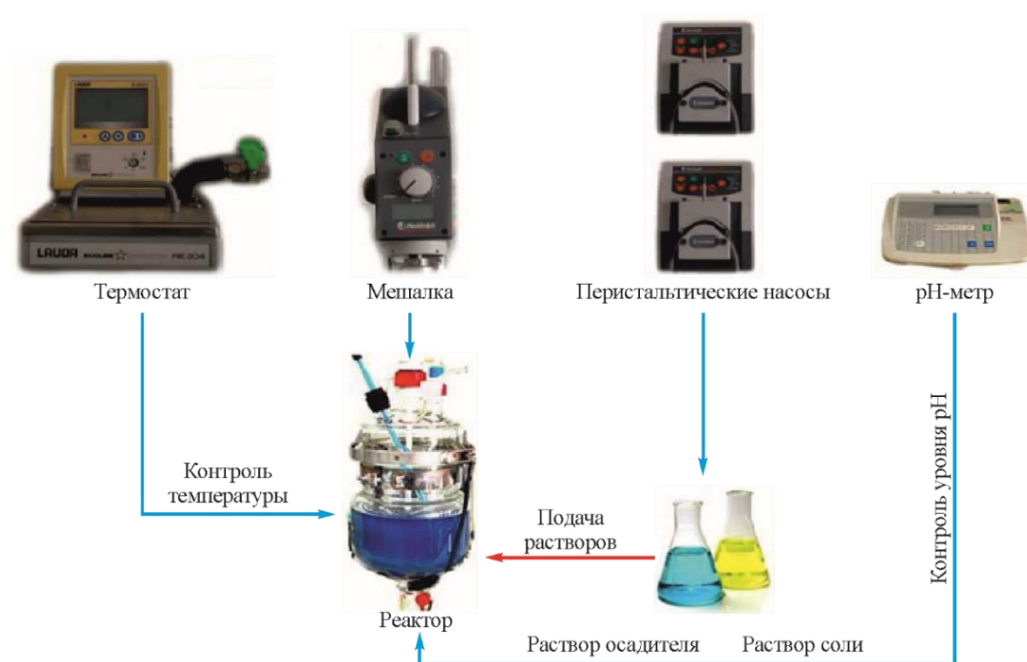


Рисунок 2.2 – Схема установки для осаждения кислородсодержащих наноразмерных соединений

Благодаря невысокой стоимости и большой распространенности, в качестве прекурсоров для получения гидроксидов металлов наиболее часто используют растворы хлоридов и нитратов соответствующих металлов, а в качестве осадителя – растворы гидроксида натрия или аммиака. Общую схему реакции можно представить следующим образом:



где Me – катионы Fe, Ni, Co и др., A – анионы (NO_3^-) или (Cl^-), K – катионы щелочи (Na^+ , NH_4^+ , K^+).

Стадия отмывки очень важна при получении чистых НП. Для отмывки использовали дистиллированную воду, производимую дистиллятором ДЭ-10. В зависимости от требуемых объемов получаемого продукта, отмывку проводили тремя способами (рисунок 2.3): на воронке Бюхнера, совмещенной с колбой и насосом (*а*), с помощью высокоскоростной центрифуги ROUSSELET ROBATEL (*б*) или декантацией (*в*).



Рисунок 2.3 – Способы отмывки осадков

При тестовых осаждениях НП в малых объемах до 5 г использование воронки Бюхнера является оптимальным вариантом. При получении НП до 100 г за одно осаждение отмывку проводили на центрифуге. Скорость вращения устанавливали 2000–3000 об/мин. Максимальный рабочий объем центрифуги составлял всего 3 л, поэтому при получении НП в объеме более 100 г использовали метод декантации, заключающийся в помещении необходимого объема гидроксида в стеклянную бутылку емкостью 20 л. Смену раствора над осадком проводили каждые сутки до полной отмывки от анионов. Полноту отмывки контролировали с помощью ионоселективного электрода Na. На рисунке 2.4 представлена характерная зависимость уменьшения концентрации ионов Na в ходе промывки декантацией. Таким образом, до полной отмывки требуется смена воды не менее 6 раз.

Выбор оборудования для сушки отмытых осадков также зависит от их объема. Как правило, сушку проводят при температурах 45–90 °С. В случае малых объемов (до 5 г в пересчете на выход металла) возможно проведение сушки при комнатной температуре. Для сушки средних объемов (5–300 г металла) использовали сушильный шкаф Binder VD53. Сушка больших объемов гидроксидов проводилась на установке для распылительной сушки BUCHI

Mini Spray Dryer B-290. Преимуществом является высокая скорость, а недостатком – трудность чистки оборудования перед проведением процесса и после него.

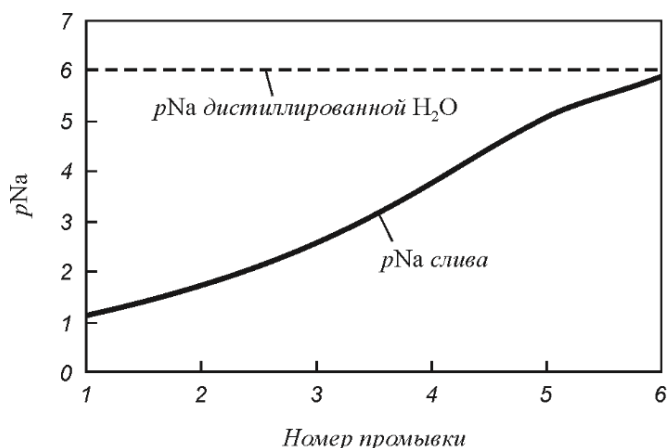


Рисунок 2.4 – Характерная зависимость концентрации натрия от количества промывок декантацией

Удельную поверхность ($S_{уд}$) НП определяли по низкотемпературной адсорбции азота на установках Quantachrome Nova 1200e и Micromeritics Acusorb 2100.

В ходе сушки теряется порядка 75 % от исходной массы, что приводит к образованию относительно крупных и обычно рыхлых кусков гидроксида размером 0,2–5 мм. Для разбиения образовавшихся кусков проводили помол в керамической лабораторной ступке при малых объемах осадка или использовали мельницу «Fritsch – Pulverisette 2» для помола крупных партий порошков. При применении установки распылительной сушки помол не требовался.

Получение нанодисперсных оксидов проводили путем дегидратации. Опыты проходили в неподвижном слое в трубчатой печи NABERTHERM RSR 120-750/11 на воздухе или в инертной атмосфере Ar или He. Температуру проведения процессов определяли по данным термогравиметрических исследований в режиме линейного нагрева на установках SDT Q-600 и DuPont 1090 (США).

Металлизацию НП в неподвижном слое проводили в той же печи, что и процессы разложения и дегидратации. Под металлизацией подразумевается процесс, состоящий из разложения или дегидратации полученных кислородсодержащих осадков и последующего восстановления водородом образовавшихся полупродуктов. Источником водорода служил бесщелочной генератор водорода САМ-1 производительностью 80 л/ч. После осушения водород поступал в кварцевый реактор. Окончание процесса фиксировали по исчезновению паров воды по показаниям анализатора влажности ИВА-6. Схема установки для восстановления нанодисперсных оксидов и гидроксидов представлена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Схема металлзации нанодисперсных оксидов в трубчатой печи

С целью предотвращения самовозгорания на воздухе, полученные металлические НП пассивировали в токе технического азота, содержащем до 0,4 % кислорода, который вступает во взаимодействие с поверхностными атомами наночастиц и образует защитную оксидную пленку. Процесс пассивации занимает, как правило, от нескольких часов до суток. Затем порошки упаковывали в тару, предотвращающую доступ воздуха.

2.2. Влияние условий проведения отдельных стадий на свойства промежуточных соединений и конечных продуктов

Выше было отмечено, что на свойства промежуточных и конечных продуктов влияет множество факторов. Опыты показали, что наибольшее влияние на дисперсность и морфологию НП оказывают параметры проведения последней стадии – восстановления, а именно, температура и время. Как будет показано в пункте 2.3 данной работы, вторым по значимости фактором является применение поверхностно-активных веществ на стадии осаждения. Кроме того, важную роль играет состав прекурсоров и их подготовка.

Рассмотрим на примере железа влияние аниона исходной соли, условий сушки и температуры восстановления на свойства промежуточных и конечных продуктов. На рисунке 2.6 представлены микрофотографии НП α -FeOOH, осажденных из растворов хлоридов и нитратов и высушенных при комнатной температуре. По фазовому составу осадки представляют собой фазу α -FeOOH. Частицы α -FeOOH находятся в плотном контакте друг с другом, образуя агрегаты. Значения $S_{уд}$ α -FeOOH, полученных из нитратов и хлоридов в одинаковых условиях, составили 282 и 216 м²/г соответственно, что говорит о более низкой энергии образования зародышей критического размера из нитратов по сравнению с хлоридами. Средний размер частиц по данным измерения $S_{уд}$ составляет 5 нм для нитратов и 7 нм для хлоридов.

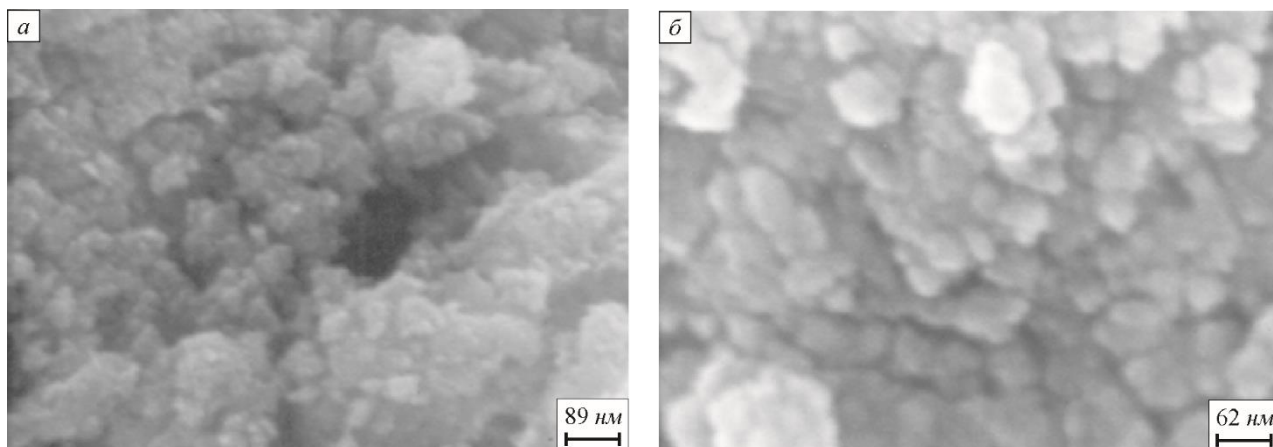
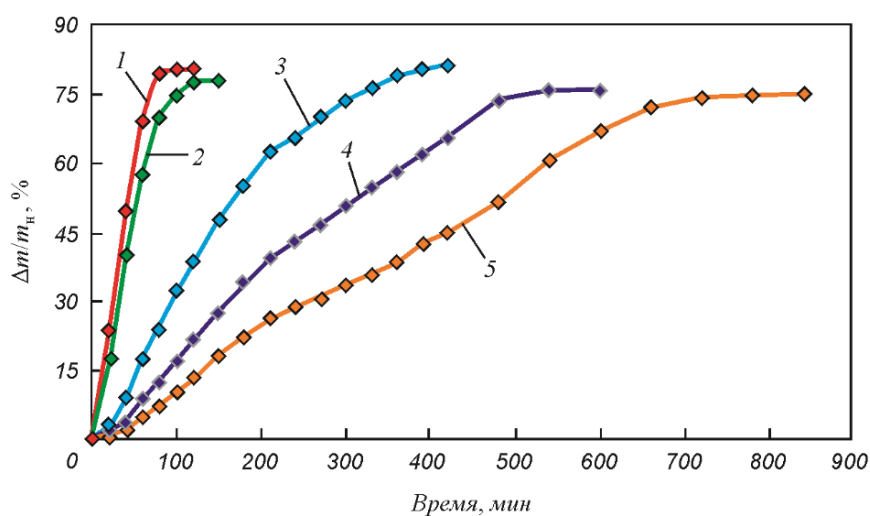


Рисунок 2.6 – Микрофотографии нанодисперсных α -FeOOH, полученных из растворов нитрата (а) и хлорида (б) железа

График зависимости времени сушки гетита, полученного из хлорида, от толщины слоя представлен на рисунке 2.7. Из него следует, что для обеспечения протекания процесса за один рабочий день толщина слоя не должна превышать 10 мм.

Значения $S_{\text{уд}}$ гидроксидов железа, высушенных в слоях толщиной 2 и 25 мм в течение 80 и 840 мин, составили 147 и 136 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. Отличия находятся в рамках погрешности метода определения $S_{\text{уд}}$ по низкотемпературной адсорбции азота (10 %), следовательно $S_{\text{уд}}$ α -FeOOH незначительно зависит от времени сушки.



1 – $h = 2$ мм; 2 – $h = 4$ мм; 3 – $h = 10$ мм; 4 – $h = 16$ мм; 5 – $h = 25$ мм

Рисунок 2.7 – Зависимость относительного изменения массы гетита от времени сушки при 90 °С

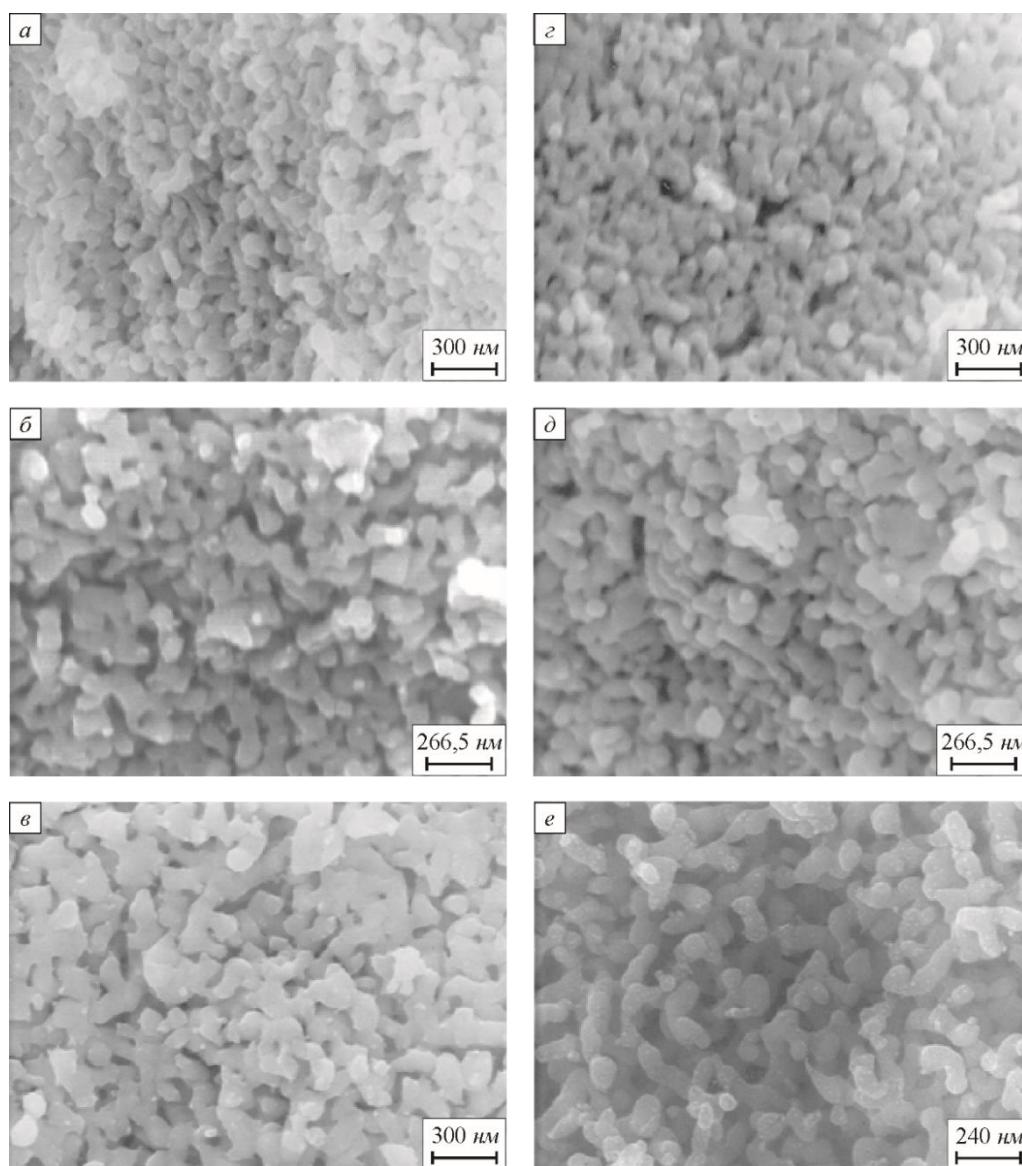
Для выбора оптимальной температуры восстановления и изучения влияния типа иона исходной соли на морфологию и дисперсность восстановленных НП железа была исследована серия образцов, полученных в токе водорода в течение одного часа при температурах 400, 450 и 500 °С. Прекурсорами для получения гидроксидов железа являлись растворы хлорида и нитрата железа. Наноразмерные порошки железа, полученные из хлоридов и нитратов трехвалентного железа, обозначены Fe_{хл} и Fe_н соответственно. По данным рентгеновского анализа все образцы представляли собой чистое железо, следов других фаз на рентгенограммах обнаружено не было. Удельная поверхность и рассчитанные из нее средние размеры частиц железа ($D_{\text{ср}}$), а также средние размеры частиц по данным электронной микроскопии ($D_{\text{эл}}$) приведены в таблице 2.1. Микрофотографии представлены на рисунке 2.8.

Особенностью исследованных наноразмерных порошков железа является примерно одинаковый размер частиц в каждом из образцов. Размеры НП, восстановленных при 450 и 500 °С, примерно одинаковы и в 1,5 раза больше, чем у полученных при 400 °С (см. таблица 2.1). При этом размеры структурных составляющих, рассчитанных из величины $S_{\text{уд}}$, с увеличением температуры восстановления монотонно возрастают (см. таблица 2.1). По-видимому, достигнув определённого размера ($D_{\text{эл}} = 110 - 120$ нм), частицы далее не растут. Процесс агрегирования при этом продолжается, что обуславливает увеличение среднего размера агрегатов, рассчитанного по данным $S_{\text{уд}}$.

Как видно из микрофотографий (рисунок 2.8), форма частиц НП железа близка к сферической. Во всех порошках, полученных при различных условиях и из разных исходных веществ, частицы собраны в агрегаты. В свою очередь агрегаты, соединяясь, образуют пространственные пористые структуры. Каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками.

Таблица 2.1 – Удельная поверхность и средний размер агрегатов НП железа, восстановленных при разных температурах

Образец	Температура восстановления, °С	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$D_{\text{ср.}}$, 10 ⁻⁹ , м	$D_{\text{эл}}$, нм
Fe _{хл}	400	8,7	90	72
	450	6,9	115	115
	500	4,3	181	121
Fe _н	400	9,7	82	81
	450	7,2	109	111
	500	4,5	173	109



$a - \text{Fe}_{\text{хл}}, T_{\text{в}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}; б - \text{Fe}_{\text{хл}}, T_{\text{в}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}; в - \text{Fe}_{\text{хл}}, T_{\text{в}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C};$
 $z - \text{Fe}_{\text{н}}, T_{\text{в}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}; д - \text{Fe}_{\text{н}}, T_{\text{в}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}; e - \text{Fe}_{\text{н}}, T_{\text{в}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 2.8 – Микрофотографии НП железа, полученного из различных прекурсоров

Однако при большом увеличении видно, что форма частиц только близка к сферической. В действительности, порошинки представляют собой многогранники (рисунок 2.9 *а*). Причем поверхность каждой грани близка к плоскости [251]. Можно предположить, что контакт между частицами первоначально устанавливается по плоскостям. В ходе изотермической выдержки углы многогранников и в контактных перешейках сглаживаются за счёт диффузии (рисунок 2.9 *б*).

Распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) НП железа, восстановленного при разных температурах из гидроксида $\text{Fe}_{\text{хл}}$, приведено на рисунке 2.10, откуда следует, что средние размеры ОКР изменяются от 43 до 70 нм при повышении

температуры восстановления на 100 °С, что, вероятнее всего, связано с более высокой скоростью роста частиц.

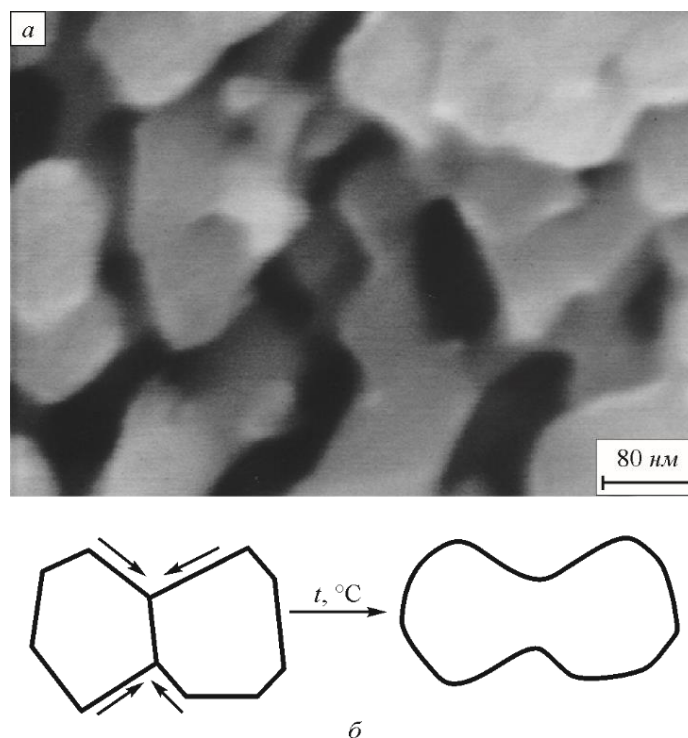


Рисунок 2.9 – Микрофотография нанопорошка железа $\text{Fe}_{\text{хл}}$, восстановленного при 450 °С (а) и схема изменения формы наночастиц и контактных перешейков в ходе изотермической выдержки (б)

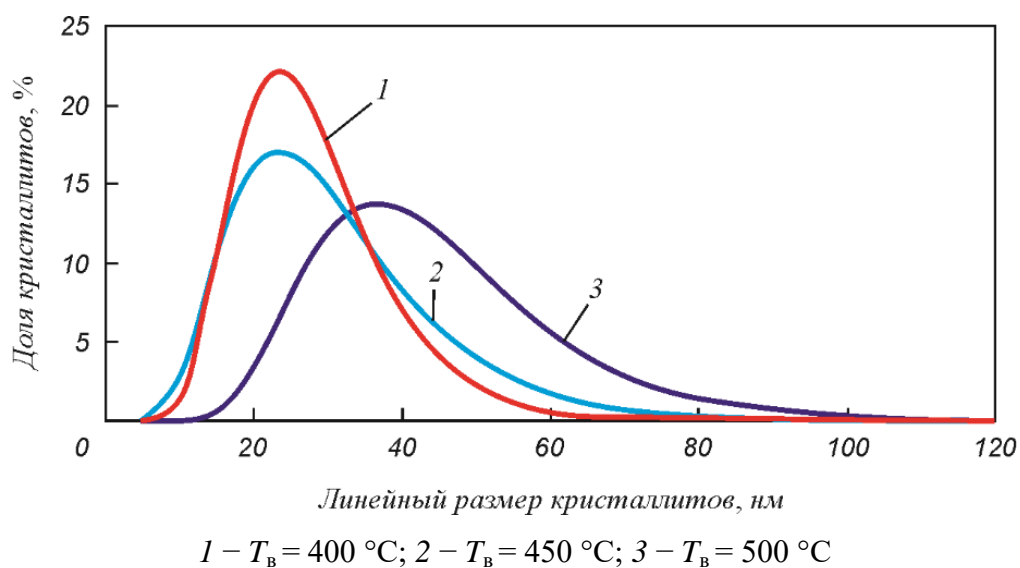


Рисунок 2.10 – Распределение по размерам областей когерентного рассеяния НП железа, полученного из хлорида и восстановленного при различных температурах

2.3. Влияние добавок поверхностно-активных веществ на свойства нанопорошков железа

Основной проблемой при получении НП является протекание процессов агрегации коллоидных частиц, характеризующихся избыточной энергией, связанной с высокоразвитой межфазной поверхностью раздела. Для получения частиц заданной дисперсности необходимо вовремя остановить их рост. С этой целью поверхность частиц дисперсной фазы ингибируют за счёт образования на ней защитного слоя из поверхностно-активных веществ (ПАВ) или за счёт образования на ней комплексных соединений [252].

Кроме того, ПАВ, присутствующие в растворе, могут оказывать сильное влияние на процесс кристаллизации. В зависимости от природы и концентрации они могут изменять скорость образования и роста зародышей новой фазы, распределение наночастиц по размерам, а также форму кристаллов. Все эти эффекты связаны с избирательной адсорбцией молекул или ионов ПАВ на различных гранях образующихся кристаллов и, как следствие, с замедлением роста одних граней по сравнению с другими [252]. В связи с этим актуальной задачей является изучение влияния различных ПАВ на свойства НП с целью уменьшения агрегации и достижения высокой дисперсности и заданной морфологии нанодисперсного порошка.

В качестве стабилизирующих веществ были выбраны додецилсульфат натрия (ДСН – $C_{12}H_{25}NaO_4S$), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ – $C_{21}H_{38}ClN$), этиловый спирт (C_2H_5OH) и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na-ЭДТА – $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$), поскольку эти вещества удаляются с поверхности частиц гидроксидов до 300 °С, не загрязняя, таким образом, конечный продукт.

Поверхностно-активные вещества добавляли в исходные растворы реагентов, а также в реакционный сосуд перед осаждением следующих концентраций: 5, 25, 50 % C_2H_5OH ; 0,1 и 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; по 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$ и $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$. Для сравнения один образец гидроксида железа был получен без добавления ПАВ и комплексона. Концентрации 0,1 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$ и 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$ рассчитывали с учетом заполняемости частиц гидроксидов железа поверхностно-активными веществами. Для этилового спирта концентрации определяли опытным путем.

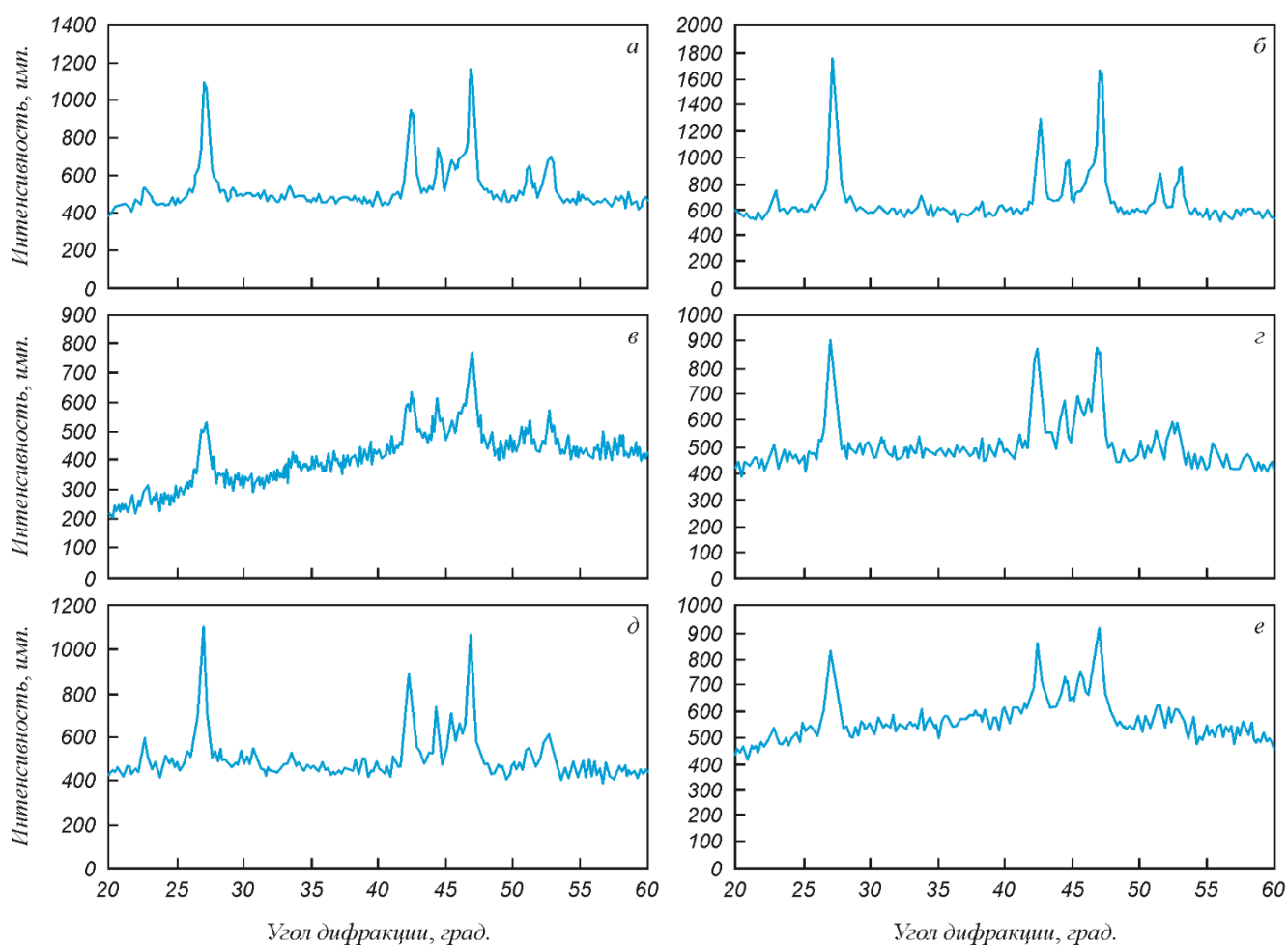
При осаждении НП гидроксидов железа учитывали, что при значении $pH \approx 8$ происходит образование коллоидной смеси, что затрудняет фильтрацию, а если величина pH близка к 12, происходит растворение свежееобразовавшихся частиц в избытке щёлочи. Поэтому наиболее целесообразно было проводить осаждение при $pH = 10,5$.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что все полученные гидроксиды представляют собой гетит (α -FeOOH).

На рисунке 2.11 приведены дифрактограммы гидроксидов железа, осажденных при различных условиях. Наблюдается заметное уширение линий образцов, полученных в присутствии 0,1 % ДСН и 0,3 % Na-ЭДТА, а вид пиков приближается по форме к диффузному гало, что свидетельствует о большей дисперсности данных образцов.

На рисунке 2.12 представлены микрофотографии прекурсоров, осажденных в присутствии ПАВ.

Как видно из микрофотографий (рисунок 2.12 а, 2.12 б), частицы, полученные в присутствии ДСН, имеют ограниченную форму и характеризуются широким распределением по размерам.



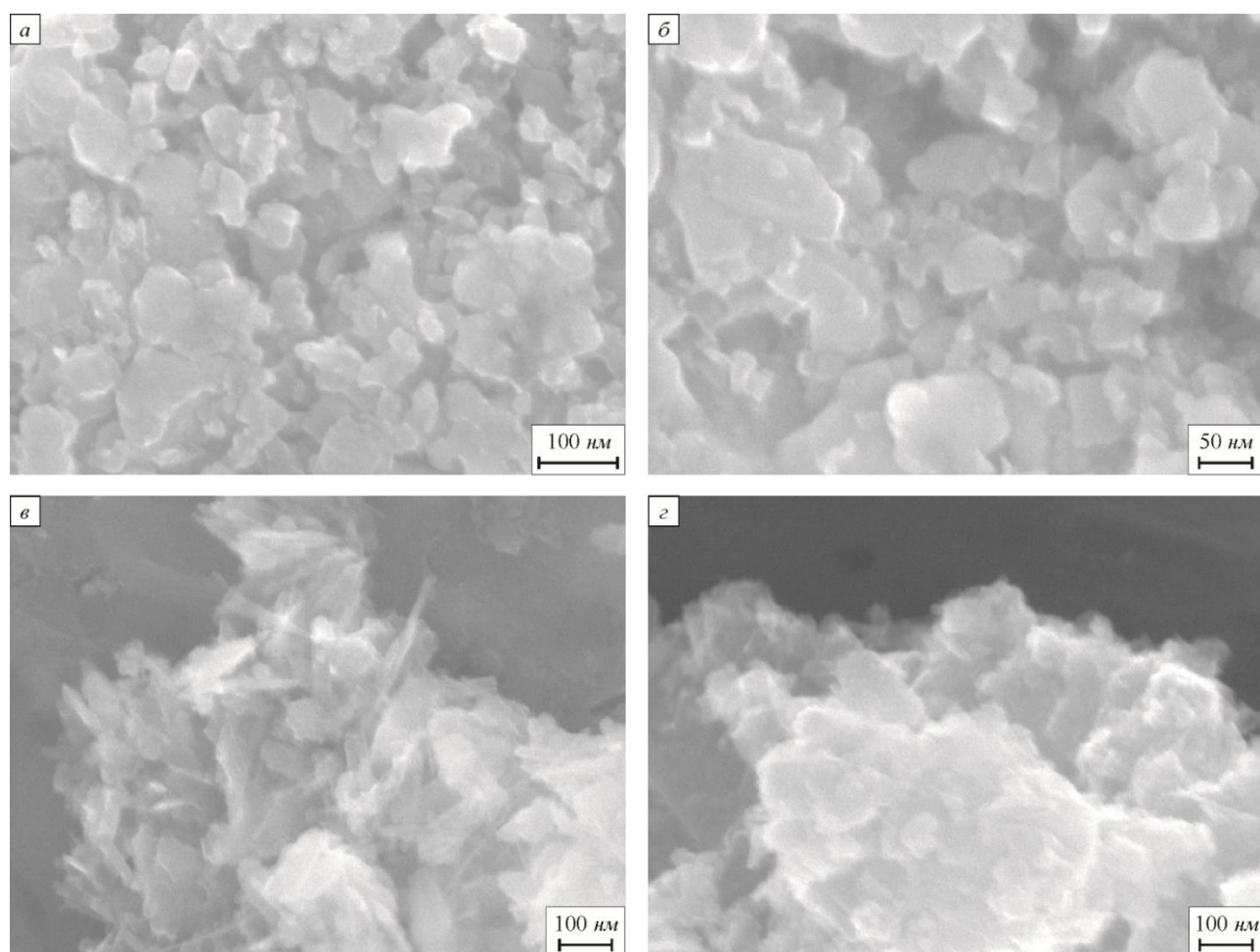
a – без ПАВ; с добавлением ПАВ: *б* – 25 % C_2H_5OH ; *в* – 0,1 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$;

г – 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; *д* – 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$; *е* – 0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$

Рисунок 2.11 – Дифрактограммы α -FeOOH, осажденного в присутствии разных сурфактантов

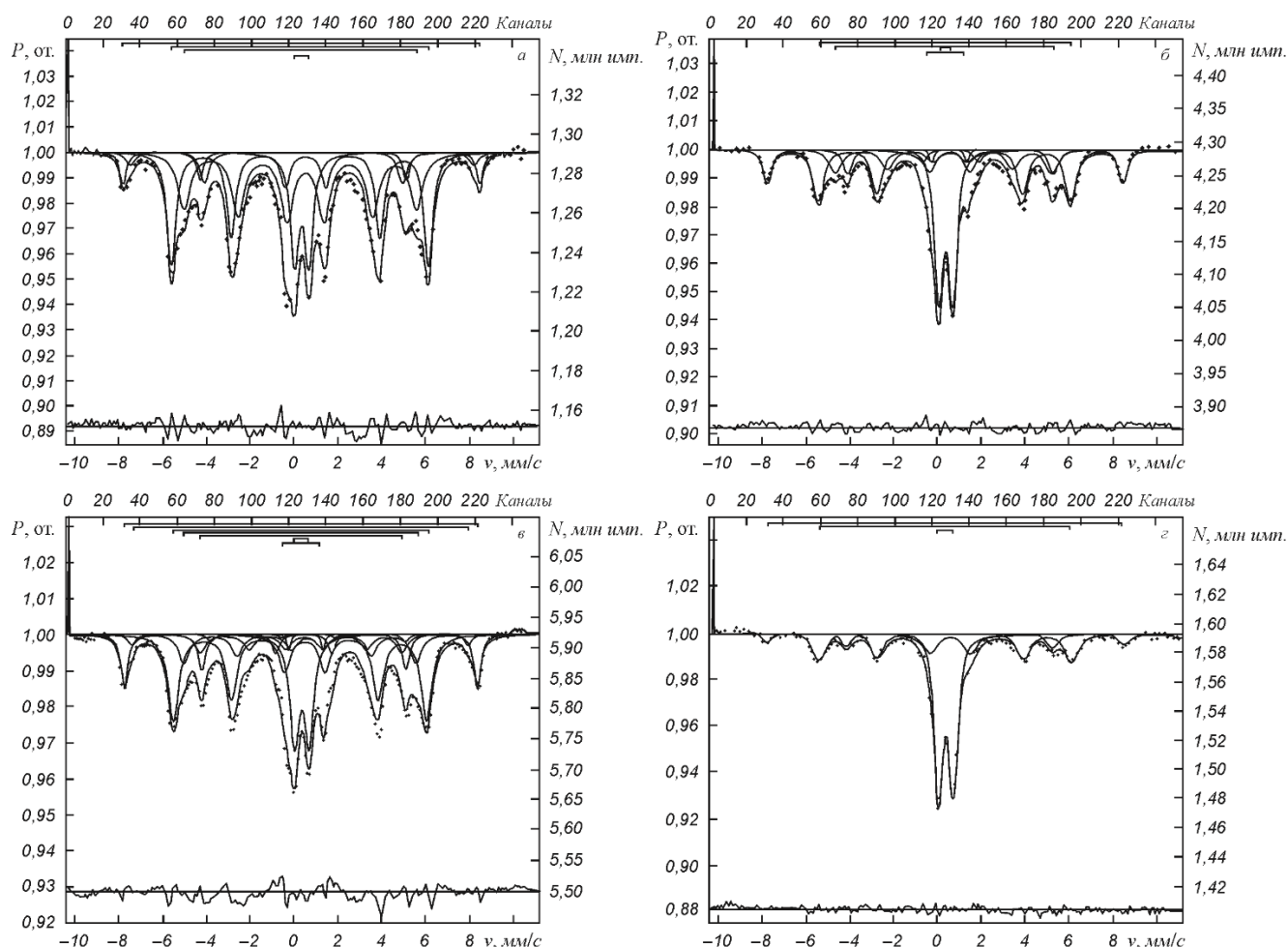
Результаты электронно-микроскопических исследований частиц, осажденных в присутствии ЦПХ, показывают формирование пластинок, чешуек размером 100–200 нм в длину и 40–60 нм в ширину, а также мелких сферических частиц с размером порядка 10 нм (рисунок 2.12 в). Частицы, осажденные в присутствии Na-ЭДТА, близки к сферическим, и их размер составляет около 10 нм.

Из рисунка 2.13, где изображены мессбауэровские спектры исследуемых образцов, полученных при комнатной температуре, следует, что спектры представляют собой наложение сильно уширенных линий магнитно-резонансного секстета и центрального дублета и целый набор подспектров в общем спектре (см. рисунок 2.13 а, 2.13 в). Такая форма спектров, по-видимому, обусловлена большим разбросом в размерах наночастиц.



а – 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; б – 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; в – 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$;
 г – 0,3 % $_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$

Рисунок 2.12 – Микрофотографии нанопорошков гидроксидов железа, осажденных в присутствии разных сурфактантов



а – без ПАВ; с добавлением ПАВ: *б* – 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$;

в – 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$; *г* – 0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$

Рисунок 2.13 – Мессбауэровские спектры исследуемых образцов, полученные при комнатной температуре

В спектрах α -FeOОН, осажденных с добавлением ДСН и Na-ЭДТА, наблюдается сужение линий по сравнению с рассмотренными выше, что свидетельствует о меньших размерах частиц.

Следует отметить, что анализ образцов методом мессбауэровской спектроскопии показывает, что при сушке по границам зерен образовался гематит.

На рисунке 2.14 представлен график изменения фазового состава по результатам мессбауэровской спектроскопии [253].

Результаты анализа величин поверхностного натяжения, определенных методом максимального давления в газовом пузыре, удельных поверхностей полученных прекурсоров и рассчитанные по этим данным значения критических радиусов зародышей и средних размеров наночастиц представлены в таблице 2.2.

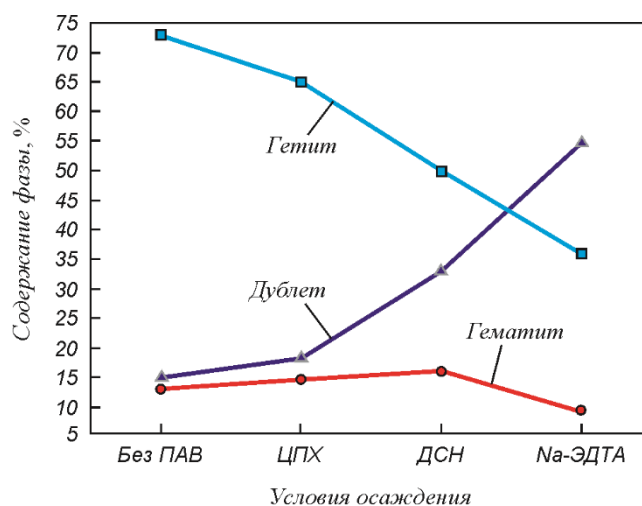


Рисунок 2.14 – График фазового состава

Сравнение показывает, что добавление 5 % C_2H_5OH на стадии осаждения практически не влияет на величину поверхностного натяжения, критический радиус зародыша и $S_{уд}$ осадка. Повышение концентрации этилового спирта до 25 % приводит к уменьшению поверхностного натяжения реакционной системы на 17,9 %, а величины критического радиуса зародыша – на 25 %. Удельная поверхность осадка α -FeOOH в этом случае увеличивается примерно на 55 %, а средний размер агрегатов уменьшается на 35 %. Увеличение концентрации до 50 % не ведет к дальнейшему росту дисперсности. Это, по-видимому, связано с присутствием в процессе осаждения 25 %-ного раствора C_2H_5OH , что достаточно для блокировки поверхностных активных центров на поверхности наночастиц α -FeOOH.

Таблица 2.2 – Критические радиусы зародышей ($r_{кр}$) [254] и средний размер частиц α -FeOOH ($D_{ср}$), рассчитанные по величинам поверхностного натяжения (σ) и $S_{уд}$ соответственно

Концентрация ПАВ в реакционной системе железа FeOOH- α , масс. %	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$r_{кр}$, нм	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм
Без добавления ПАВ	67	4	78	20
5 C_2H_5OH	65	4	84	18
25 C_2H_5OH	55	3	121	13
50 C_2H_5OH	55	3	118	13
0,1 $C_{12}H_{25}NaO_4S$	53	3	182	8
0,3 $C_{12}H_{25}NaO_4S$	–	–	157	10
0,3 $C_{21}H_{38}ClN$	–	–	48	32
0,3 $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$	–	–	230	7

Наибольшее влияние на величину $S_{уд}$ оказывают ДСН и Na-ЭДТА. Осаждение гидроксидов железа в присутствии 0,1 и 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$ приводит к увеличению удельной поверхности в 2–2,3 раза, а добавление 0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ – в 3 раза по сравнению с гидроксидом железа, осажденным без использования ПАВ и комплексона.

Наименьшее влияние на дисперсность прекурсоров оказывает добавление ЦПХ. Это, по-видимому, связано с формированием пластинчатой структуры и тем, что при сушке осадка легко отдающие структурную воду мелкие частицы приводят к разложению гетита до гематита и, как следствие, к укрупнению частиц, что подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии (рисунки 2.13 в, 2.14).

Основное влияние на формирование структуры и дисперсность металлических НП оказывают процессы, происходящие в ходе металлизации кислородсодержащих соединений. В таблице 2.3 и на рисунке 2.15 приведены результаты исследования процесса дегидратации НП гидроксидов железа в атмосфере гелия в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин.

По данным термогравиметрических исследований видно, что дегидратация образцов во всех случаях, кроме образца, осажденного в присутствии ЦПХ, состоит из двух этапов. На первом этапе происходит удаление адсорбированной H_2O в интервале температур 30–200 °С, на втором – структурной по реакции



Сравнивая результаты, полученные с добавлением 0,1 и 0,3 % ДСН и 0,3 % Na-ЭДТА, можно видеть, что удаление адсорбированной влаги интенсивней протекает на первом этапе, а наибольшая скорость дегидратации у α -FeOOH, полученного с использованием $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$, которая составляет $40,5 \cdot 10^{-5}$ 1/с при температуре 65 °С.

В случае образца, осажденного с добавлением $C_{21}H_{38}ClN$, наблюдаются три пика на кривой дегидратации. На первом этапе происходит удаление адсорбированной влаги в интервале температур от 30 до 260 °С, а максимальная удельная скорость фиксируется при 60 °С и составляет $10,2 \cdot 10^{-5}$ 1/с.

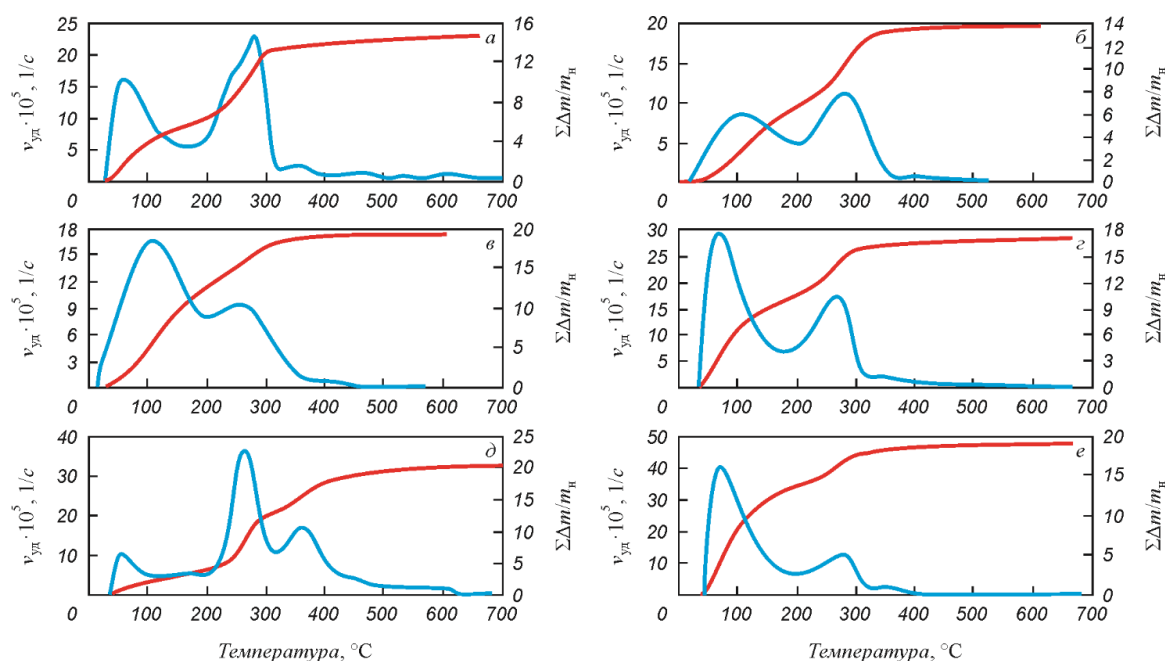
Расчеты показывают, что для всех исследуемых образцов процесс удаления структурной воды начинается при 120 °С и заканчивается при 480–640 °С, за исключением α -FeOOH, полученного с ЦПХ. У этого образца удаление кристаллической воды начинается при 260 °С и заканчивается при 330 °С.

Таблица 2.3 – Результаты исследования дегидратации нанопорошков гидроксида железа в атмосфере гелия в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °/мин

Условия получения гидроксидов	ΔT , °C	Первый этап			Второй этап			Третий этап		
		ΔT_1 , °C	Tm_1 , °C	$Vm_1 \cdot 10^5$, 1/с	ΔT_2 , °C	Tm_2 , °C	$Vm_2 \cdot 10^5$, 1/с	ΔT_3 , °C	Tm_3 , °C	$Vm_3 \cdot 10^5$, 1/с
Без добавления ПАВ	30–660	30–180	60	15,0	160–660	285	22,5	–	–	–
25 % C_2H_5OH	30–520	30–180	105	8,6	180–520	275	11,2	–	–	–
0,1 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$	30–480	30–180	110	17,0	180–480	250	9,4	–	–	–
0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$	30–600	30–200	65	29,6	160–600	275	17,2	–	–	–
0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$	30–640	30–180	60	10,2	200–330	260	36,3	280–640	360	17,0
0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$	30–480	30–200	65	40,5	160–480	275	13,1	–	–	–
Примечание. Характеристики 1 – 3 этапов дегидратации: ΔT , ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 – температурные интервалы процессов дегидратации; Tm_1 , Tm_2 , Tm_3 – температуры достижения максимальной скорости изменения массы; Vm_1 , Vm_2 , Vm_3 – максимальная скорость изменения массы.										

Второй этап дегидратации образцов, осажденных с Na-ЭДТА и ДСН, характеризуется меньшими удельными скоростями, чего нельзя сказать о гидроксидах железа, полученных без ПАВ и с добавлением 25 % этилового спирта и 0,3 % ЦПХ. Скорость увеличивается, что соответствует удалению большей части структурной воды. Максимальная скорость дегидратации у прекурсора, полученного с $C_{21}H_{38}ClN$, равна $36,3 \cdot 10^{-5}$ 1/с.

Образец, полученный с ЦПХ, имеет три пика на кривой дегидратации (рисунок 2.15 д).



a – без ПАВ; *с* – с добавлением ПАВ; *б* – 25 % C_2H_5OH ; *в* – 0,1 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; *з* – 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; *д* – 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$; *е* – 0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$

Рисунок 2.15 – Зависимость относительного изменения массы и скорости дегидратации α -FeOОН в атмосфере гелия от температуры при нагреве со скоростью $10^\circ C/мин$

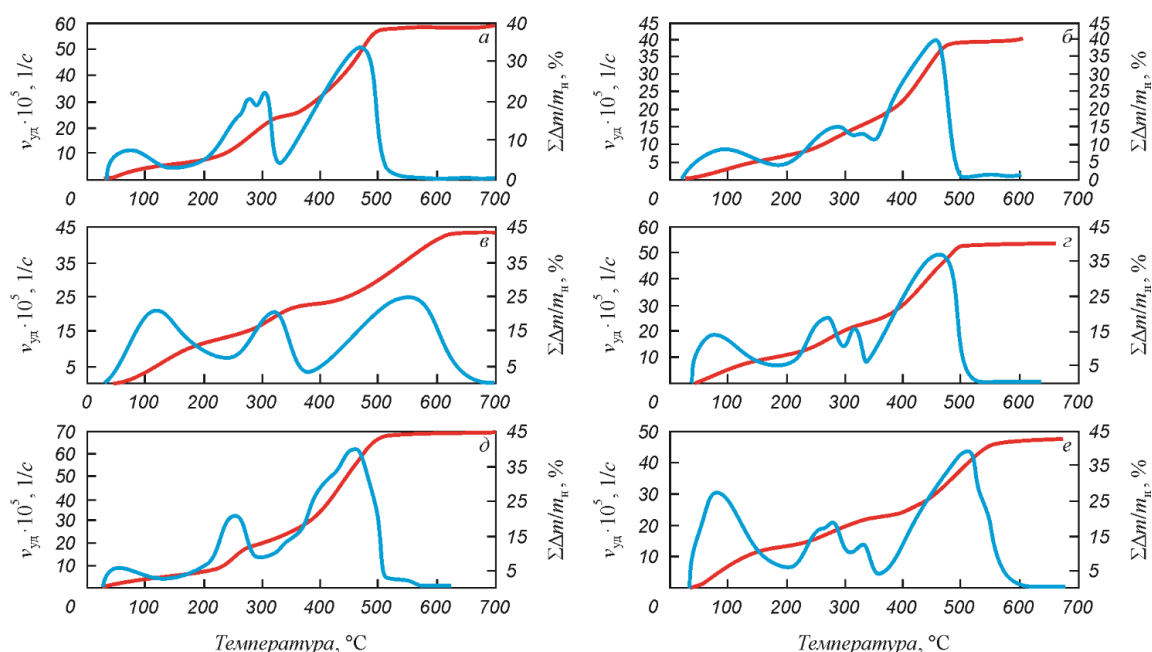
Результаты термогравиметрических исследований процесса металлизации НП гидроксидов железа в токе водорода в условиях линейного нагрева представлены в таблице 2.4 и на рисунке 2.16.

Восстановление металла для всех изученных кислородсодержащих образцов железа протекает в четыре этапа. Первые два этапа относятся к процессам дегидратации гидроксида железа, описанным выше.

Сравнение закономерностей удаления адсорбированной влаги в инертной и восстановительной атмосферах (см. таблицы 2.3 и 2.4) показывает, что в обоих случаях для всех изученных образцов процесс протекает в интервале температур от 30 до $200^\circ C$. Максимальные значения скоростей процесса в токе водорода ниже, чем в гелии, а температуры их достижения незначительно смещаются в сторону более высоких значений.

Таблица 2.4 – Результаты исследования процесса металлизации α -FeOOH в токе водорода в условиях линейного нагрева со скоростью 10 °/мин

Условия получения гидроксидов	ΔT , °C	Дегидратация						Восстановление					
		первый этап			второй этап			третий этап			четвертый этап		
		ΔT_1 , °C	Tm_1 , °C	$Vm_1 \cdot 10^5$ 1/с	ΔT_2 , °C	Tm_2 , °C	$Vm_2 \cdot 10^5$ 1/с	ΔT_3 , °C	Tm_3 , °C	$Vm_3 \cdot 10^5$ 1/с	ΔT_4 , °C	Tm_4 , °C	$Vm_4 \cdot 10^5$ 1/с
Без добавления ПАВ	30–640	30–180	70	11,7	160–320	275	31,1	240–340	300	33,7	310–640	470	51,7
25 % C_2H_5OH	30–520	30–160	95	8,8	160–310	280	15,0	310–340	320	12,9	340–520	445	39,8
0,1 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$	30–580	30–180	105	21,1	180–320	280	21,0	–	–	–	320–580	480	25,1
0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$	30–660	30–210	75	19	170–310	265	25,8	260–340	315	21,2	300–660	460	50,0
0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$	30–640	30–180	65	9	120–330	255	32,2	–	–	–	280–640	460	62,4
0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$	30–660	30–200	80	30,5	170–340	275	20,8	240–360	330	14,2	320–660	510	43,60
<p>Примечание. Кинетические характеристики 1 – 4 этапов металлизации:</p> <p>ΔT, ΔT_1, ΔT_2, ΔT_3, ΔT_4 – температурные интервалы протекания процесса дегидратации;</p> <p>Tm_1, Tm_2, Tm_3, Tm_4 – температуры достижения максимальной удельной скорости;</p> <p>Vm_1, Vm_2, Vm_3, Vm_4 – максимальная удельная скорость изменения массы.</p>													



a – без ПАВ; *с* добавлением ПАВ: *б* – 25 % C_2H_5OH ; *в* – 0,1 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$;
г – 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; *д* – 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$; *е* – 0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$

Рисунок 2.16 – Зависимость относительного изменения массы и скорости металлизации α -FeOON от температуры при линейном нагреве со скоростью 10 °/мин в токе водорода

На стадии удаления структурной воды наблюдается значительная разница кинетических характеристик этапа. В восстановительной атмосфере верхняя граница температурного интервала дегидратации для всех исследуемых образцов смещается в область более низких температур по сравнению с дегидратацией в инертной атмосфере. Значения температур, при которых достигается максимальная скорость изменения массы, практически не меняются. Скорость в восстановительной атмосфере увеличивается по сравнению с инертной, что, вероятно, связано с параллельно протекающими процессами восстановления α -Fe₂O₃, образующегося при дегидратации α -FeOON.

На третьем этапе, согласно термогравиметрическим расчетам, происходит восстановление образовавшегося при дегидратации гематита:



Четвертый этап – восстановление магнетита до железа протекает, минуя образование вюститита, по расчетам термогравиметрических данных начинается при 340 °C и протекает по реакции



Данные, характеризующие третий и четвертый этапы, практически не зависят от условий получения образцов. Следует отметить, что для образца, полученного с использованием ЦПХ, третий и четвертый этапы сливаются.

Анализ термогравиметрических данных показывает, что оптимальная температура восстановления составляет 400 °С. По результатам рентгеновского анализа все восстановленные образцы представляют собой ОЦК-Fe.

Средние размеры частиц восстановленного НП железа, рассчитанные по данным измерения $S_{\text{уд}}$ и рентгеновскому анализу, представлены в таблице 2.5 [255].

Таблица 2.5 – Средние размеры частиц наноразмерного порошка железа, восстановленного водородом при 400 °С, рассчитанные по данным $S_{\text{уд}}$, РФА и электронной микроскопии

Условия получения гидроксида Fe для получения НП металла	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср.}}, \text{нм}$	$D_{\text{ш}}, \text{нм}$	$D_{\text{эл}}, \text{нм}$
Без добавления ПАВ	12,6	60	31	55
В присутствии 25 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12,6	60	28	65
В присутствии 0,1 % $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	25,6	30	19	30
В присутствии 0,3 % $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$	12,3	62	32	35
В присутствии 0,3 % $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$	24,7	31	17	20
В присутствии 0,3 % $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$	22,9	33	19	40

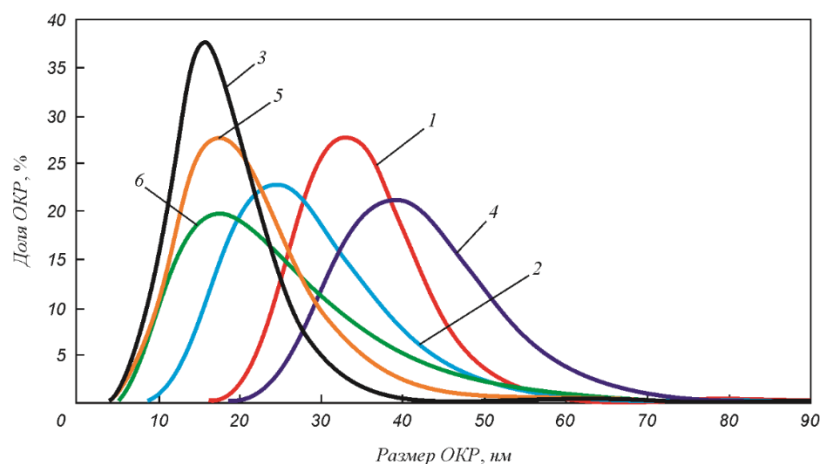
Результаты, представленные в таблице 2.5, показывают, что добавление 25 %-ного раствора этилового спирта и 0,3 % ДСН на стадии осаждения не влияют на размер частиц НП железа. При этом присутствие при осаждении $\alpha\text{-FeOOH}$, 1 % ДСН приводит к уменьшению среднего размера агрегатов и увеличению дисперсности.

Из полученных данных также следует, что наиболее эффективно влияют на размер нанопорошка железа ЦПХ и Na-ЭДТА. Они повышают дисперсность порошка на 48 и 45 % соответственно по сравнению с образцом, полученным без ПАВ и комплексона.

Частицы НП железа (таблица 2.5) независимо от условий получения состоят в среднем из двух областей когерентного рассеяния. Наименьшим размером 16 нм характеризуется образец, осажденный с использованием ЦПХ. Получение гидроксида железа в присутствии 25 %-ного раствора этилового спирта и 0,3 % ДСН в меньшей степени замедляют рост частиц.

Распределение ОКР по размерам, в зависимости от используемого стабилизирующего вещества, приведено на рисунке 2.17.

Кривые распределения ОКР по размерам для всех полученных НП железа имеют асимметричную форму со смещением кривой в область больших величин.



1 – без добавления ПАВ; 2 – 25 % этиловый спирт; 3 – 0,1 % ДСН; 4 – 0,3 % ДСН;
5 – 0,3 % ЦПХ; 6 – 0,3 % Na-ЭДТА

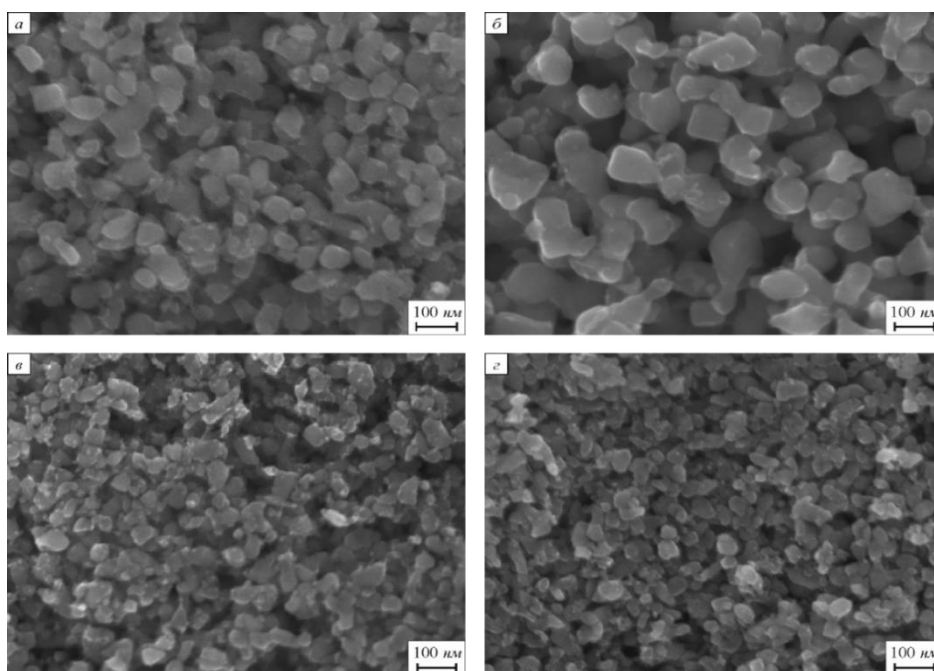
Рисунок 2.17 – Распределение ОКР НП железа, восстановленных в токе водорода при 400 °С из гидроксидов, полученных в присутствии ПАВ

Анализируя распределение частиц по размерам (рисунок 2.17), можно сделать вывод, что наименьшими размерами ОКР характеризуется образец, полученный с использованием 0,1 % ДСН (кривая 3), 0,3 % ЦПХ (кривая 5) и Na-ЭДТА (кривая 6). Однако доля кристаллитов выше у НП железа, полученного с добавлением 0,1 % ДСН, что соответствует более узкому распределению частиц по размерам.

Сравнение образцов, осажденных с применением 0,1 и 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$, показывает, что повышение концентрации ПАВ приводит к увеличению размеров с 18 до 36 нм и уширению кривых распределения.

Средние размеры частиц НП железа, рассчитанные по электронно-микроскопическим данным, представлены в таблице 2.5.

Как видно из микрофотографий на рисунке 2.18, независимо от условий получения, частицы имеют ограниченную или частично сферическую форму, что согласуется с результатами НП железа, полученного без применения ПАВ (рисунок 2.8). Размеры частиц НП, полученные без использования ПАВ и в присутствии C_2H_5OH , примерно равны. Частицы НП Fe, полученные с использованием ДСН и ЦПХ, являются более дисперсными по сравнению с остальными образцами.



а – без ПАВ; *б* – с добавлением ПАВ: $25\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
в – $0,1\% \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$; *г* – $0,3\% \text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$

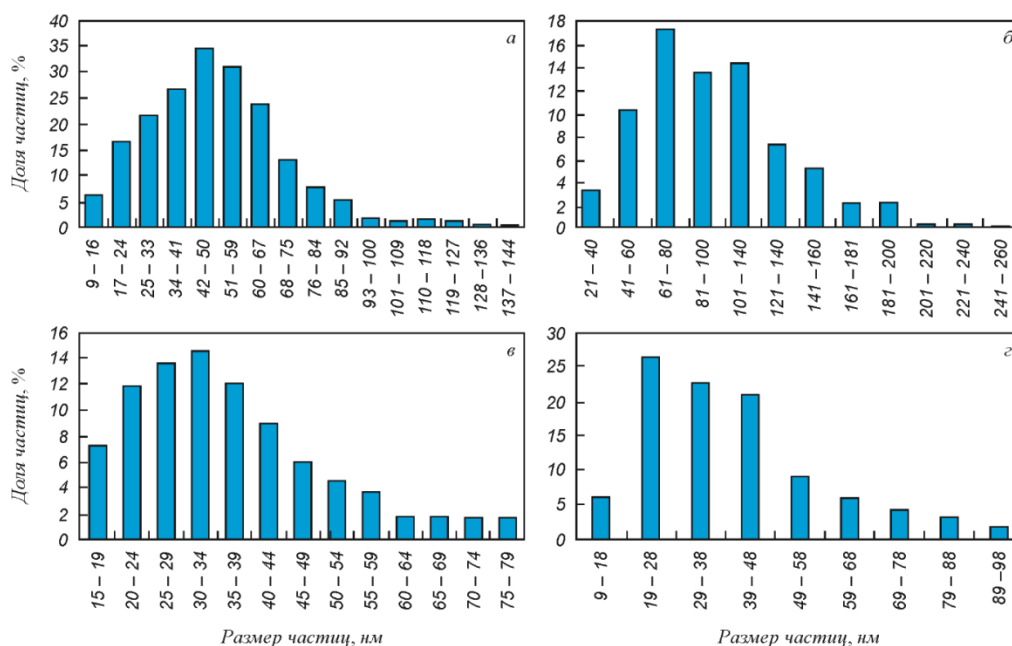
Рисунок 2.18 – Микрофотографии НП железа, восстановленных водородом при 400°C из гидроксидов, полученных в присутствии различных сурфактантов

По результатам электронно-микроскопических исследований были построены гистограммы распределения частиц по размерам, изображенные на рисунке 2.19, которые коррелируют с описанными выше результатами.

Для образцов, полученных без добавления ПАВ и с использованием этилового спирта (см. рисунок 2.19 *а*, 2.19 *б*), максимумы на гистограммах распределения соответствуют размерам частиц в интервале 60–80 нм. При этом доли частиц в соответствующих размерных интервалах близки по значениям.

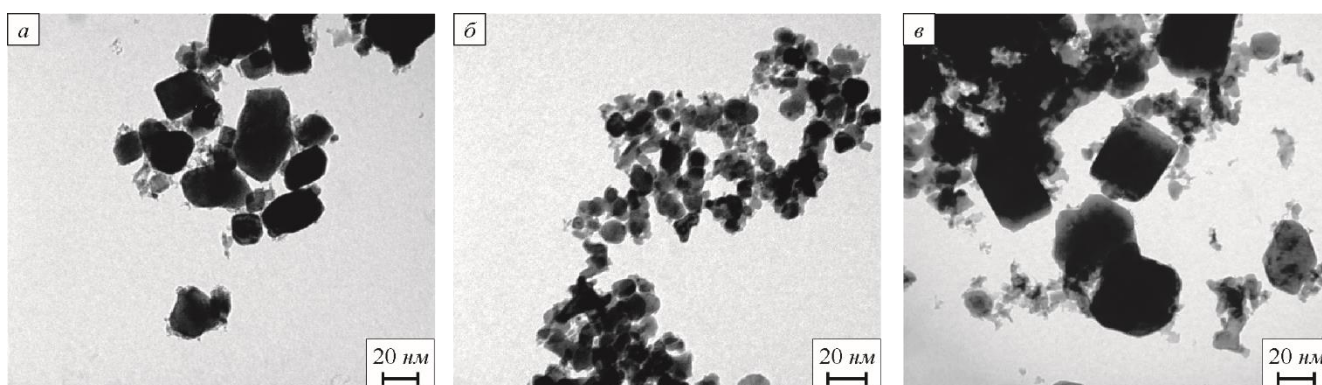
При использовании ДСН наблюдается уменьшение максимального размера частиц примерно в 3 раза: с 240 до 80 нм (рисунок 2.19 *а*, 2.19 *в*).

На рисунке 2.20 представлены микрофотографии, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Наименьший размер частиц восстановленного НП железа при 400°C наблюдается при использовании ЦПХ в качестве сурфактанта на стадии осаждения гидроксида железа. Частицы имеют размер менее 10 нм и образуют разветвленные цепочки. Использование ДСН и Na-ЭДТА в качестве ПАВ на этапе осаждения приводит к формированию частиц размером 20 и 30 нм соответственно.



а – без ПАВ; с добавлением ПАВ: *б* – 25 % C_2H_5OH ; *в* – 0,1 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$;
г – 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$

Рисунок 2.19 – Гистограммы распределения по размерам наночастиц железа, восстановленного при 400 °С

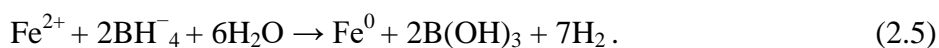


а – 0,3 % $C_{12}H_{25}NaO_4S$; *б* – 0,3 % $C_{21}H_{38}ClN$; *в* – 0,3 % $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$

Рисунок 2.20 – Микрофотографии нанопорошка железа с добавлением ПАВ, полученные методом ПЭМ

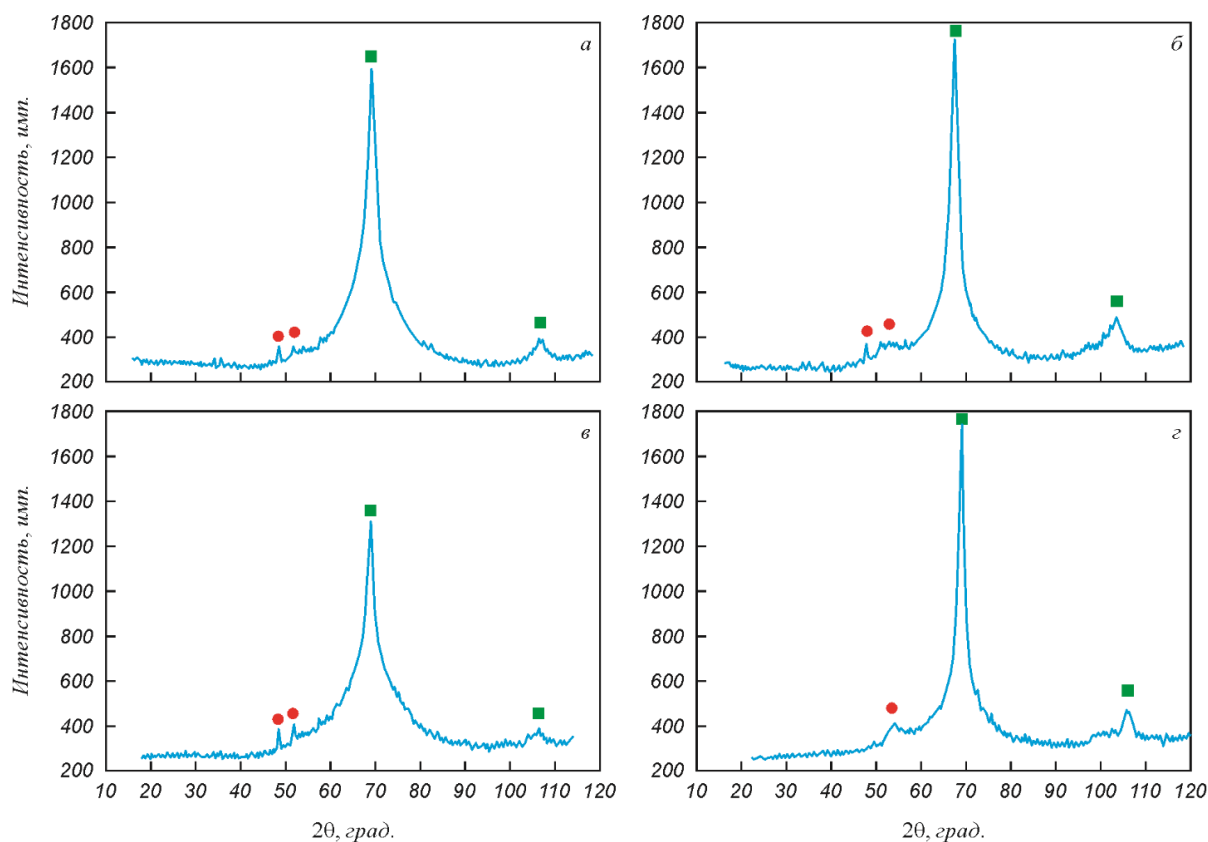
2.4. Получение нанопорошков железа в присутствии стабилизирующих добавок

Для выявления результата воздействия ПАВ и комплексообразователей на морфологию частиц НП гидроксида железа, на стадии их восстановления были получены НП железа боргидридным методом по реакции



Для этого в раствор деионизованной воды с содержанием 3 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ добавлялся путем дозированной подачи 2 %-ный раствор восстановителя – боргидрида натрия (NaBH_4). Процесс проводили при непрерывном перемешивании в присутствии поверхностно-активных веществ: ДСН (концентрация 0,1 г/л) и этанола (50 %). Также использовали 0,1 г/л Na-ЭДТА, которая образует комплексные соединения на поверхности восстановленных нанопорошков железа и препятствует их окислению кислородом, находящимся в растворе. Полученный осадок отмывали на фильтре «Millipore» 10 %-ным раствором этилового спирта с целью предотвращения окисления. Затем высококонцентрированную суспензию помещали в кварцевый реактор и проводили сушку при комнатной температуре в проточной атмосфере технического азота в течение 12 ч.

По результатам РФА установлено, что образцы железа, полученные боргидридным методом, состоят из 94,6 % железа и 5,4% сульфата натрия (рисунок 2.21). Примесь в образце является результатом неполной отмывки.



a – без ПАВ; *б* – в присутствии этанола; *в* – в присутствии ЭДТА; *з* – в присутствии ДСН

Рисунок 2.21 – Рентгенограммы нанопорошка железа, полученного боргидридным методом

нанопорошка железа

Результаты определения $S_{уд}$ НП железа, полученного боргидридным методом, и рассчитанные средние значения диаметра частиц $D_{ср}$ представлены в таблице 2.6. Для сравнения приведены параметры частиц, синтезированных химико-металлургическим методом по методике, описанной выше. Наибольшую $S_{уд}$ имеет образец, полученный боргидридным методом в присутствии сурфактанта ДСН. Применение сильного ионогенного ДСН позволяет увеличить удельную поверхность нанопорошка железа в 2 раза при получении боргидридным методом и в 1,2 раза при использовании химико-металлургического метода.

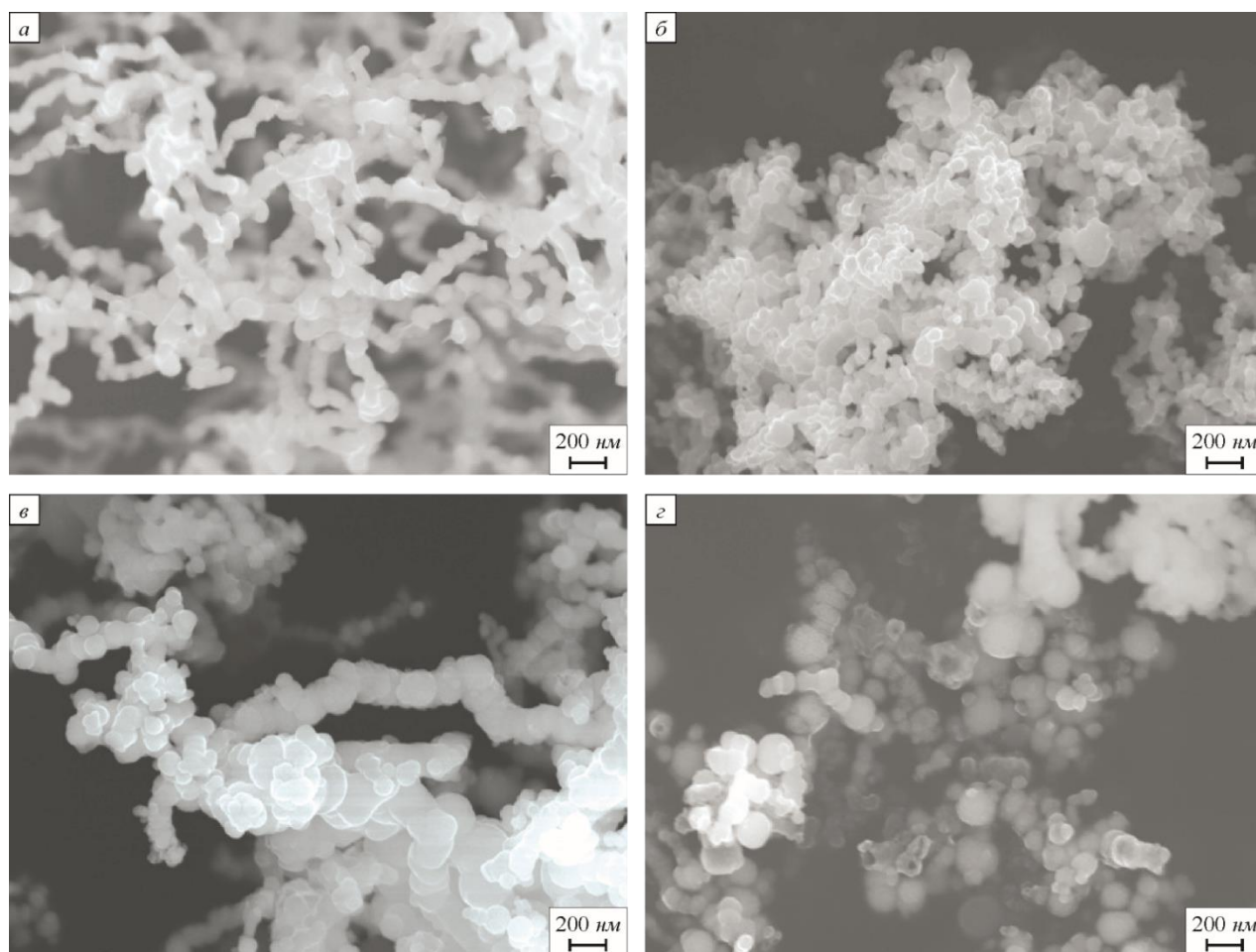
Таблица 2.6 – Удельная поверхность и размер частиц образцов нанопорошка железа, полученных разными методами

Метод получения нанопорошка железа	ПАВ	$S_{уд},$ м ² /г	$D_{ср},$ нм
Химико-металлургический, $T_b = 400$ °С	без ПАВ	8,6	90
	ДСН	10,2	75
Боргидридный	без ПАВ	10,9	70
	Этанол	6,3	120
	Na-ЭДТА	7,5	100
	ДСН	21,6	35

Проведение процесса в растворе, содержащем 50 % этилового спирта, приводит к уменьшению удельной поверхности более чем на 40 % по отношению к образцу, полученному без ПАВ. Снижение $S_{уд}$ можно объяснить нерастворимостью сульфата железа в спирте, что приводит к образованию локально насыщенных этим веществом областей и способствует формированию более крупных частиц.

Механизм воздействия ЭДТА заключается в образовании на границе раздела железо – раствор комплексного соединения, препятствующего окислению восстановленных боргидридом натрия наночастиц железа [252]. Однако побочным действием ЭДТА является ускорение процессов коагуляции наночастиц, что приводит к снижению $S_{уд}$ порошков железа более, чем на 30 %. В случае применения ДСН, коагуляция является следствием стремления наночастиц уменьшить свою свободную энергию путем образования более крупных частиц.

На рисунке 2.22 показаны микрофотографии нанопорошков, полученных боргидридным методом с использованием различных добавок. Во всех образцах наночастицы железа собраны в разветвленные цепочки, в отличие от образцов, получаемых химико-металлургическим методом, для которых характерно образование плотных агрегатов.



а – без ПАВ; *б* – в присутствии этанола; *в* – в присутствии ЭДТА; *г* – в присутствии ДСН

Рисунок 2.22 – Микрофотографии нанопорошков железа, полученных боргидридным синтезом

Образец, полученный без применения добавок, состоит из округлых частиц, собранных в цепочки размером 50–60 нм. Распределение частиц по размеру находится в узком интервале, не превышающем 20 нм. Частицы порошка, восстановленного в растворе, содержащем 50 % этанола, имеют размер 70–150 нм и образуют более плотные агрегаты. На микрофотографии образца, полученного с добавками ЭДТА, видно, что частицы примерно в 2 раза крупнее, чем у образца, полученного без каких-либо добавок, что также подтверждает вывод об ускорении процессов коагуляции в присутствии данной кислоты. Форма частиц близка к сферической. Частицы имеют средние размеры 50–150 нм и образуют цепочки и плотные агрегаты. Количество наночастиц образца, полученного с добавками ДСН в цепочках, не такое большое, как в рассмотренных выше образцах. В образце присутствуют отдельные частицы четкой сферической формы с характерными размерами от 20 до 100 нм.

Выводы по главе

На примере нанопорошков железа экспериментально определены и теоретически обоснованы параметры регулирования свойств промежуточных и конечных продуктов в ходе их получения химико-металлургическим методом, обеспечивающие получение продукта с заданной дисперсностью, морфологией, фазовым составом из прекурсоров различной природы. Наиболее значимыми параметрами, определяющими свойства наноразмерных кислородсодержащих промежуточных продуктов, являются природа прекурсора, присутствие и концентрация ПАВ на стадии осаждения и температура проведения процесса.

Дисперсность металлических нанопорошков существенно зависит от температуры, времени восстановления и дисперсности наноразмерных кислородсодержащих прекурсоров.

Установлено, что добавление ПАВ на стадии осаждения гидроксидов железа приводит к увеличению удельной поверхности гидроксидов и формированию частиц различной формы (сферической, игольчатой, пластинчатой и др.). Наибольшую дисперсность имеют осадки, полученные в присутствии 0,1 % ДСН и 0,3 % ЦПХ.

Проведение процесса металлизации в растворе с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия позволяет получать порошки со средним размером частиц 20 нм, собранные в разветвленные цепочки.

3. РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ

Восстановление водородом является наиболее энергоемкой и длительной стадией при получении нанопорошков. Значительное влияние на данный процесс оказывает способ осуществления контакта наночастиц оксидов металлов с газом-восстановителем. В данной главе представлены данные по изучению кинетики процесса восстановления водородом оксидов металлов группы железа в тонких слоях. Представлены также результаты определения условий получения порошков в вихревом магнитном поле и моделирования процесса восстановления нанодисперсных оксидов.

3.1. Закономерности формирования наноразмерных оксидных прекурсоров группы железа

В качестве исходных материалов для исследования кинетики восстановления в различных условиях были выбраны наноразмерные NiO , Co_3O_4 , Fe_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные из гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ соответственно, по схеме, описанной в пункте 2.1. Осаждение укрупненных партий гидроксидов для кинетических исследований проводили по реакции (2.1). Ввиду лабораторных условий укрупненными партиями считались партии продукта в количествах более 0,5 кг. Концентрации растворов осадителя NaOH и соли во всех случаях составляли 10 %. Все осадки отмывали, и затем сушили при температуре 90 °С. Условия получения и значения $S_{\text{уд}}$ полученных наноразмерных кислородсодержащих порошков приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Условия получения, значения $S_{\text{уд}}$, средние размеры частиц и форма наноразмерных прекурсоров триады железа

№	Исходная соль	рН осаж- дения	$T_{\text{сушки}}$, °С	Фазовый состав	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$D_{\text{ср.}}$, нм
1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4055-78 ч. д. а.)	9	90	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	68,8	21
2	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4528-78 ч. д. а.)	9	90	$\text{Co}(\text{OH})_2$	31,7	53
3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-02-553-96)	11	90	$\alpha\text{-FeOOH}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	49,2	35

На рисунке 3.1 представлены микрофотографии и рентгенограммы полученных наноразмерных кислородсодержащих порошков. Из микрофотографии (рисунок 3.1 а) видно,

что частицы наноразмерного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ образуют хлопья и агрегаты размером от десятков до сотен нм. Наночастицы гидроксида кобальта (рисунок 3.1 б) в основном имеют игольчатую форму, также имеются фракции округлых частиц. На рентгенограммах (рисунок 3.1 а, б) других пиков других фаз, кроме чистых $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$, не обнаружено.

Рентгенограмма (рисунок 3.1 в) соответствует чистой гидроксидной фазе $\alpha\text{-FeOOH}$ с присутствием фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кроме того, на микрофотографии (рисунок 3.1 в) видны тонкие вытянутые чешуйки, что объясняет низкое значение удельной поверхности по сравнению с монофазными образцами гидроксида железа, описанными выше и имеющими сферическую форму частиц.

Для установления оптимальных условий проведения процессов восстановления полученные образцы НП гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ были исследованы термогравиметрическим (ТГ) методом в токе водорода со скоростью нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$, результаты представлены на рисунке 3.2.

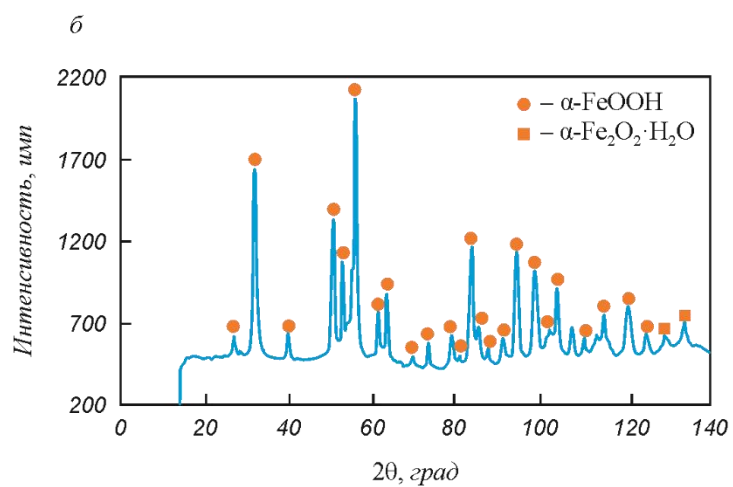
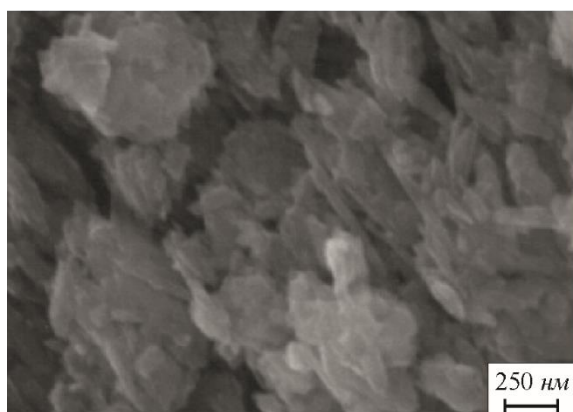
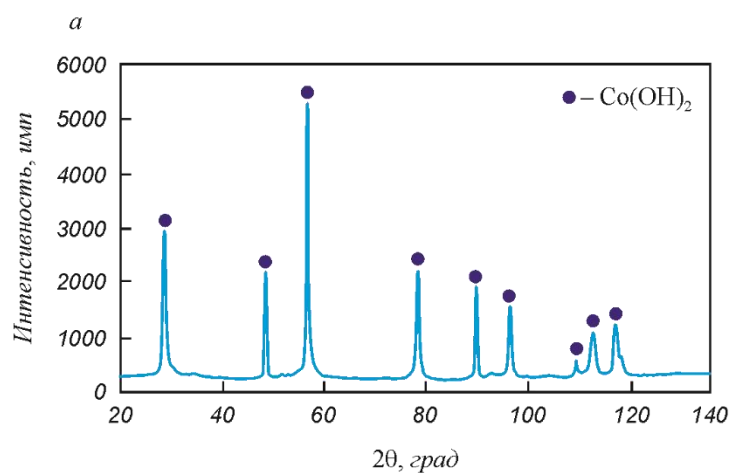
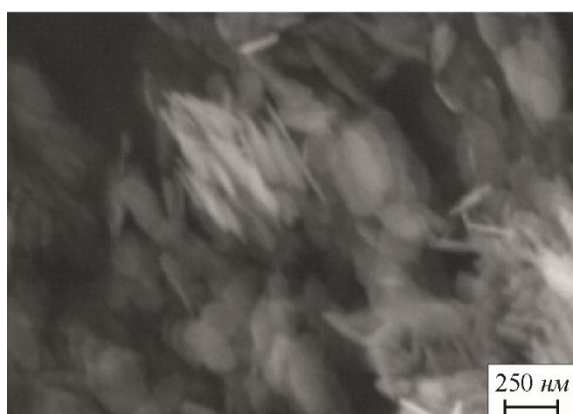
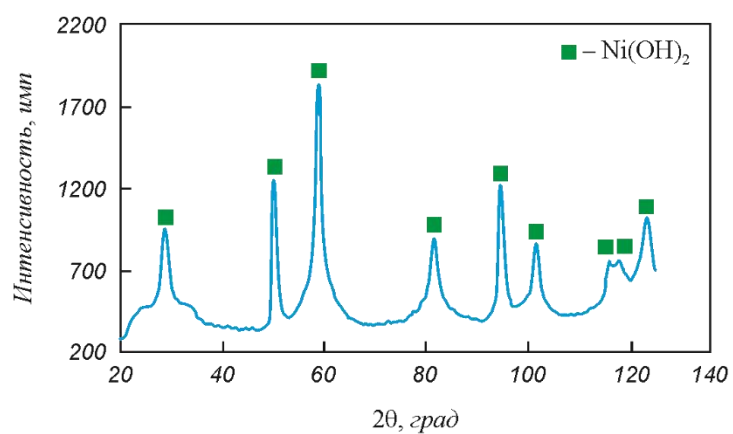
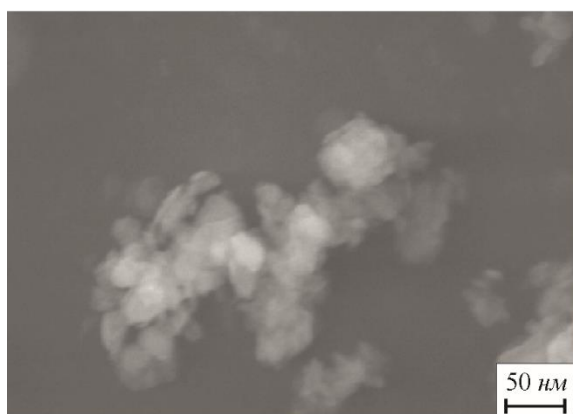
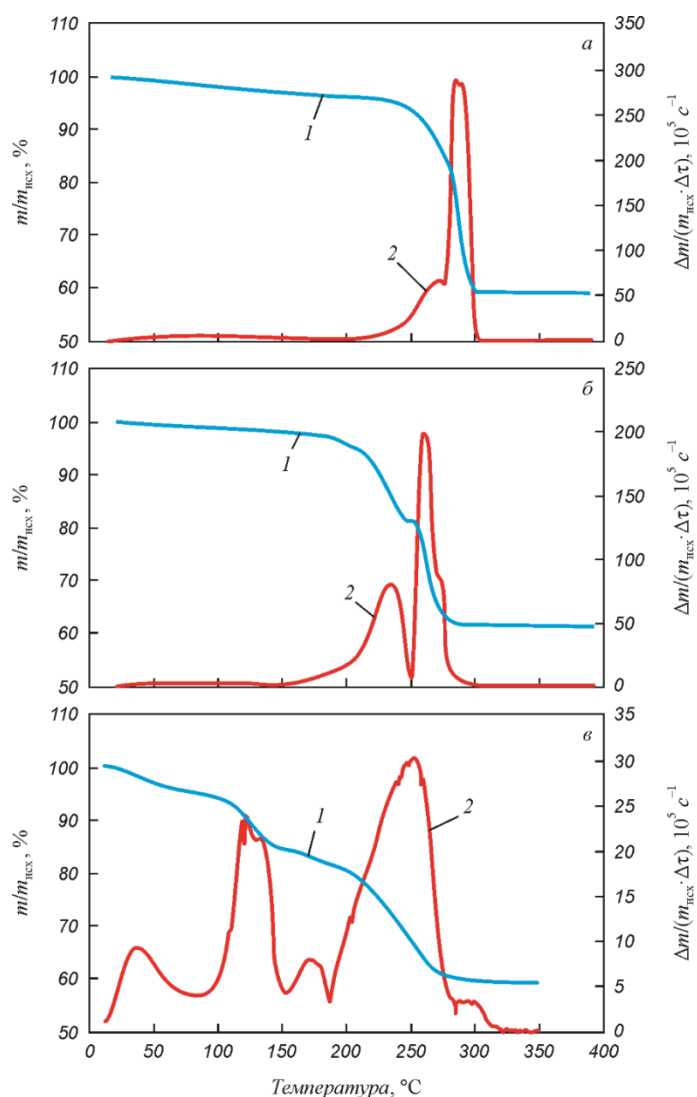


Рисунок 3.1 – Микрофотографии и рентгенограммы нанопорошков $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$



I – относительное изменение массы; 2 – скорость изменения массы

Рисунок 3.2 – ТГ-кривые восстановления нанопорошков гидроксидов никеля (*а*), кобальта (*б*) и железа (*в*) в атмосфере водорода

Процесс металлизации $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в токе водорода проходит в три этапа, а $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$ – в четыре этапа. Для всех гидроксидов триады железа на первых двух этапах происходит удаление адсорбированной влаги и дегидратация с образованием нанодисперсных оксидов NiO , Co_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Восстановление оксида никеля протекает в одну стадию, а Co_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – в две стадии из-за образования промежуточных оксидов CoO и Fe_3O_4 соответственно. Интервалы протекания этапов, а также значения максимальных удельных скоростей и температур, которым они соответствуют на разных этапах, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты расчета ТГ кривых восстановления Ni(OH)₂, Co(OH)₂, α-FeOOH водородом в условиях линейного нагрева со скоростью 10 °/мин

Образец	ΔT , °C	Первый этап			Второй этап			Третий этап			Четвертый этап		
		ΔT_1 , °C	T_{m_1} , °C	$V_{m_1} \cdot 10^5$, с ⁻¹	ΔT_2 , °C	T_{m_2} , °C	$V_{m_2} \cdot 10^5$, с ⁻¹	ΔT_1 , °C	T_{m_1} , °C	$V_{m_1} \cdot 10^5$, с ⁻¹	ΔT_2 , °C	T_{m_2} , °C	$V_{m_2} \cdot 10^5$, с ⁻¹
Ni(OH) ₂	25– 305	25– 150	90	5,3	210– 280	270	65,9	280–305	285	288,2	–	–	–
Co(OH) ₂	25– 300	25– 130	75	3,1	150–250	230	78,8	250–270	260	199,7	270–300	270	87,3
α-FeOOH	25– 580	25– 150	75	9,4	150–300	240	23,8	300–375	340	8,1	375–580	500	30,0

Примечания.

ΔT – интервал протекания процесса, °C;

ΔT_1 , ΔT_2 – температурный интервал протекания первого и второго этапов, °C;

T_{m_1} , T_{m_2} – температура максимальной удельной скорости первого и второго этапов, °C;

V_{m_1} , V_{m_2} – максимальная удельная скорость первого и второго этапов, °C.

По значению удельной скорости можно рассчитать время, которое необходимо для протекания процесса в условиях, когда отсутствуют диффузионные факторы, влияющие на скорость процесса. Таким образом, удельная скорость при применении методов неизотермической кинетики имеет физический смысл константы скорости и характеризует кинетику процесса совместно со значениями кажущейся энергии активации (E_a) [256]. Значения E_a , полученные с применением модели Фримена и Кэрролла [257], представлены в таблице 3.3

Таблица 3.3 – Значения кажущихся энергий активации восстановления нанодисперсных оксидов водородом, рассчитанные по данным термогравиметрического анализа в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °/мин

№	Наноразмерный оксид	Значение E_a , кДж/моль
1	NiO	54
2	CoO	69
3	Fe ₃ O ₄	72

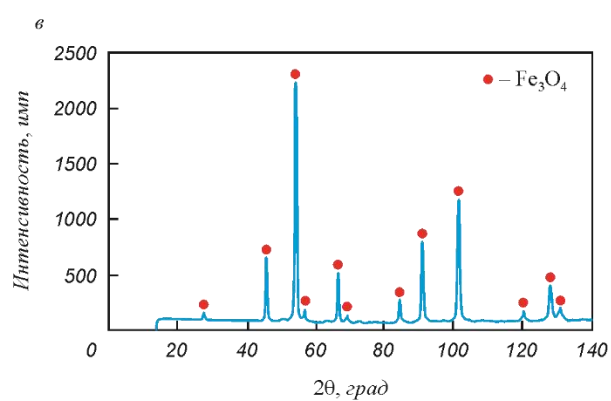
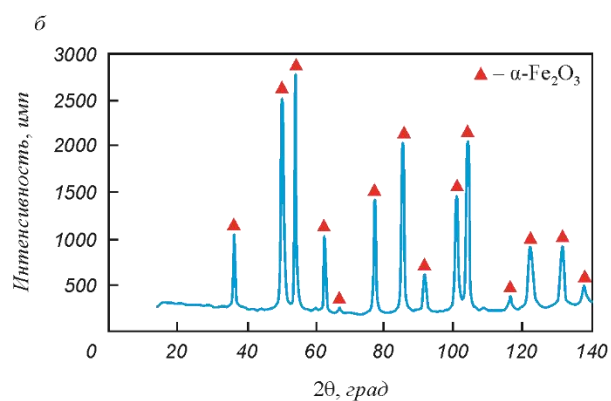
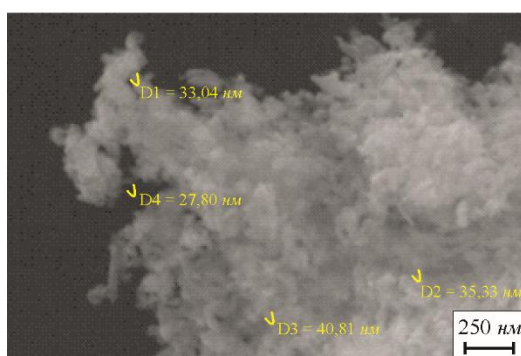
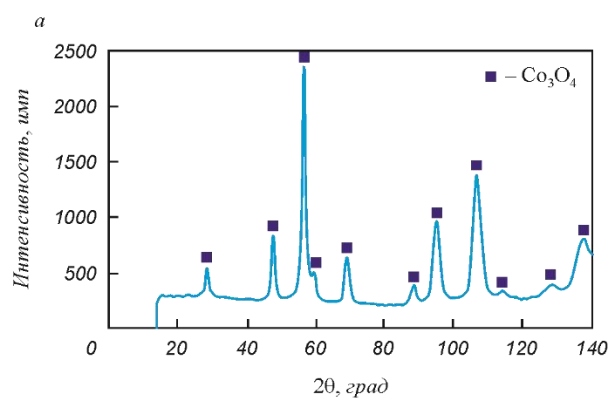
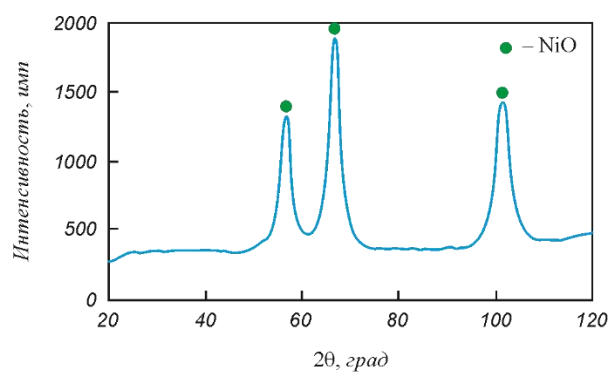
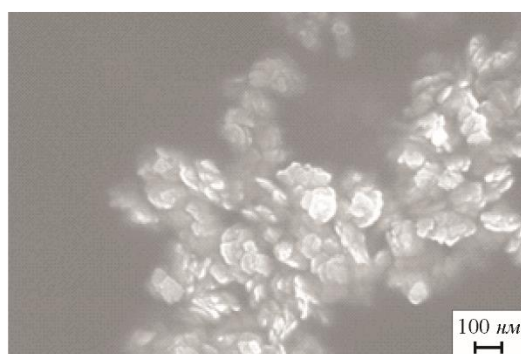
С целью получения прекурсоров для исследования кинетики восстановления в изотермии в различных условиях, дегидратацию укрупненных партий гидроксидов проводили частями при 250 °С в течение двух часов на воздухе. В результате были получены НП оксидов NiO, Co₃O₄ и α -Fe₂O₃. Наноразмерный порошок магнетита Fe₃O₄ был получен водородным восстановлением α -FeOОН при 325 °С в течение двух часов.

На рисунке 3.3 представлены микрофотографии и рентгенограммы полученных нанодисперсных оксидов. Характеристики НП приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристики наноразмерных оксидных прекурсоров группы железа

№	Оксид	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср.}$, нм
1	NiO	NiO	145	6
2	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	82	12
3	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	25,8	44
4	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	21,7	53

Полученные наноразмерные оксиды использовали для исследования кинетики их восстановления в токе водорода в различных условиях.



2

Рисунок 3.3 – Микрофотографии и рентгенограммы исходных оксидных нанопорошков

3.2. Исследование механизма восстановления оксида железа в тонких слоях

Ограничением процесса получения наночастиц металлов в порошках является малая производительность из-за невысокой скорости восстановления. Возможность увеличения скорости процесса была изучена путем проведения реакции в тонких слоях. При таком подходе закономерно возрастает величина реакционной поверхности при взаимодействии наночастиц с газом-восстановителем и устанавливается непрерывность процессов производства нанопорошков.

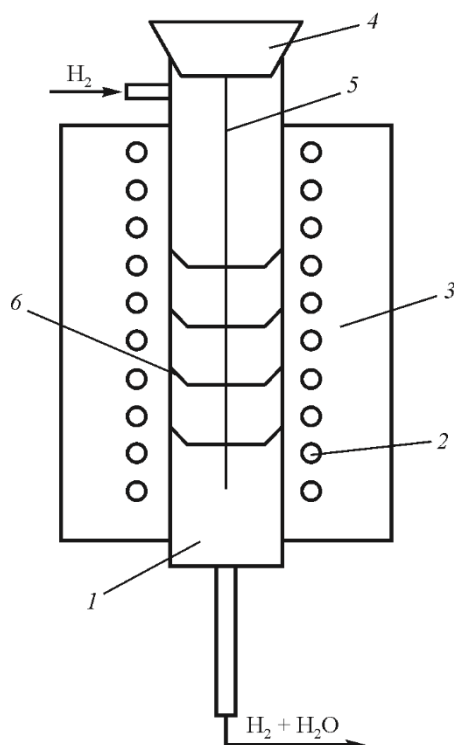
Механизм процесса водородного восстановления нанопорошков металлов был исследован с использованием специально разработанной печи на примере синтеза наночастиц железа из оксида.

3.2.1. Расчет технических параметров печи для получения нанопорошков металлов в тонких слоях

Для решения поставленной в диссертационном исследовании задачи необходимо увеличить эффективность использования пространства для восстановления оксидов.

Нагревательная печь является основным аппаратом установки, от конструкции которой зависит выбор того или иного устройства модуля. В данной работе была использована вертикальная конструкция печи (рисунок 3.4). Ее преимуществами перед горизонтальными печами является то, что, во-первых, вертикальная печь обеспечивает лучшее взаимодействие тонких слоев материала с газом-восстановителем, во-вторых, вертикальные печи имеют меньшие габариты.

В состав установки входят: нагревательная печь, регулирующий автотрансформатор, блок контроля подачи напряжения, генератор водорода, система осушки, кварцевый реактор, анализатор влажности, система пассивации, обеспечивающая возможность использования полученного нанопорошка на воздухе.



1 – кварцевый реактор; 2 – нагреватель; 3 – теплоизоляция; 4 – пробка;

5 – держатель; 6 – система тарелок

Рисунок 3.4 – Схема вертикальной печи для водородного восстановления

В качестве реактора была выбрана кварцевая трубка (длина 1000 мм, диаметр 80 мм). Кварц является наиболее удачным материалом для реактора, так как он химически инертен по отношению к сырью и готовому продукту в процессе восстановления оксида до металла. Кроме того, кварц прозрачен, что позволяет наблюдать положение тиглей и порошка в ходе загрузки и разгрузки печи (1). Во избежание попадания воздуха и различных примесей в реактор в процессе восстановления, кварцевая трубка закрывается пробкой (4). Восстановление нанопорошков металлов осуществляется на металлических тиглях (тарелках), изготовленных в форме шестигранников из низкоуглеродистой стали толщиной 0,5 мм (6). Каскад тарелок крепится с помощью металлического держателя (5) к основанию пробки. Высота внутренней зоны печи 800 мм, диаметр 90 мм.

Неравномерность температуры в отдельных участках внутри вертикальной печи может привести к снижению качества готового продукта: спеканию частиц металла в зоне перегрева и образованию частиц разной дисперсности. Для того, чтобы устранить влияние этого фактора, была использована трехсекционная конструкция печи. На рисунке 3.5 приведен температурный профиль вертикальной печи при 400 °С в центре рабочей зоны. Из графика видно, что длина оптимальной рабочей зоны составляет 30 см. В таблице 3.5 приведены значения основных параметров печи.

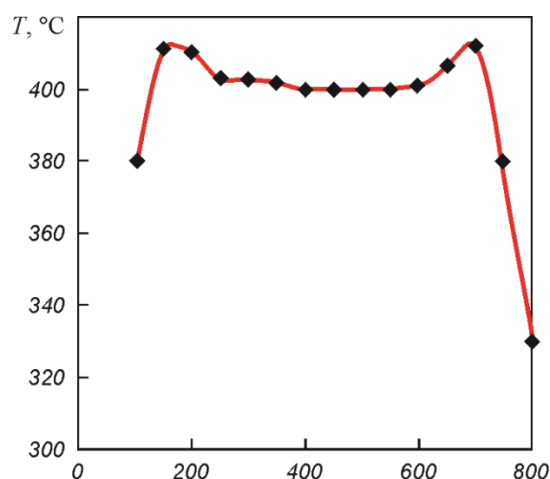


Рисунок 3.5 – Температурный профиль печи при заданной температуре 400 °C
в центре рабочей зоны

Таблица 3.5 – Технические характеристики 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

3.2.2. Восстановление оксида железа в тонких слоях с помощью установки вертикального типа

С целью определения оптимальных параметров получения нанопорошков металлов на разработанной установке процесс восстановления металлов из наноразмерных частиц был изучен на примере оксида железа в слоях порошка различной толщины [258]. Наноразмерный оксид железа (α -Fe₂O₃) был получен разложением гидроксида α -FeOOH при температуре 250 °C в течение двух часов. Восстановление проводили при 400 °C, водород подавали сверху со скоростью 160 л/ч, площадь тигля составляла 3103 мм². На рисунке 3.6 отражено влияние массы нанопорошка и времени восстановления α -Fe₂O₃ до металлического железа на толщину слоя насыпки, размещенной в центральной печи.

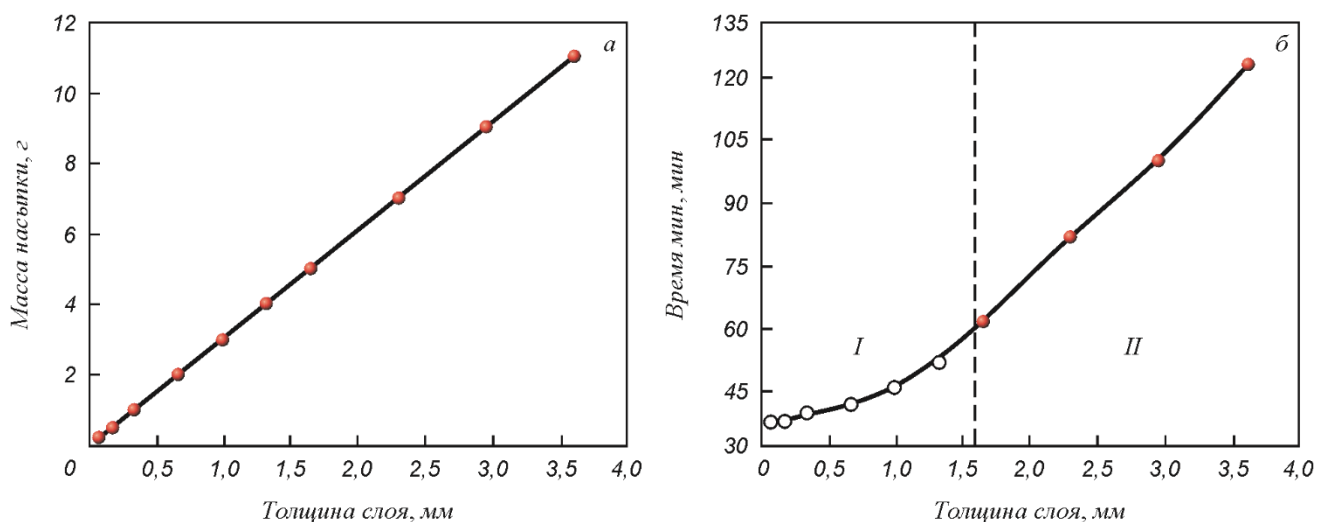


Рисунок 3.6 – Зависимость массы насыпки (а) и времени восстановления нанопорошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б) от толщины слоя насыпки

На графике зависимости времени восстановления оксида от толщины слоя насыпки порошка (б) можно выделить две области. При больших толщинах слоя порошка (область II) наблюдается зависимость, которую можно описать уравнением

$$Y = (12 \pm 3) + (31 \pm 1)x. \quad (3.1)$$

Линейность данной зависимости подтверждается низкими значениями погрешности коэффициентов уравнения и близким к единице значением коэффициента корреляции ($R^2 = 0,9985$). В области I, при уменьшении толщины слоя, время восстановления постепенно перестает от него зависеть, что особенно заметно при изменении толщины слоя от 0,07 до 0,32 мм. Это обусловлено тем, что в тонких слоях проницаемость молекул водорода высока, в реакции задействованы частицы практически по всей толщине, и молекулярная диффузия газообразного водорода по внешним порам в слое наночастиц практически не оказывает влияния на ход процесса восстановления. В этом случае основное влияние оказывают другие виды диффузии: диффузия молекул газа через пограничный ламинарный слой смеси восстановителя и газообразных продуктов восстановления и диффузия по межчастичным микропорам и порам внутри оксидных частиц.

В этом случае толщина слоя не влияет на время восстановления наночастиц порошка, которое зависит от природы и морфологии исходного оксида, температуры процесса и условий взаимодействия H_2 с частицами.

Влияние толщины слоя оксида на морфологию образующихся наночастиц железа изучено с помощью сканирующей электронной микроскопии и изображено на рисунке 3.7.

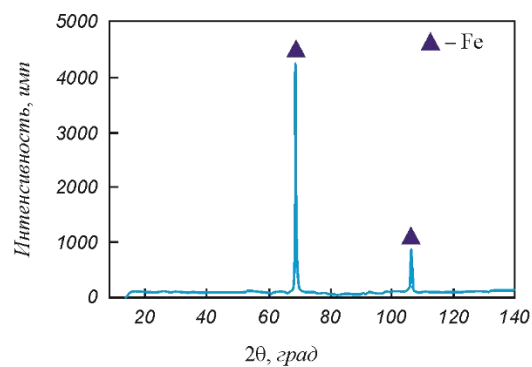
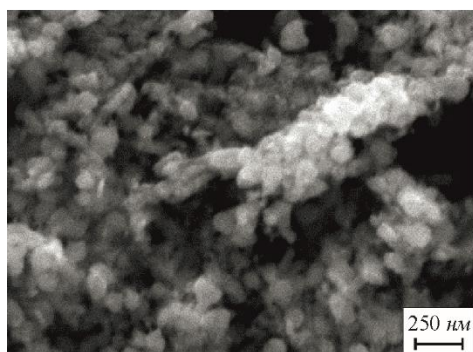
Согласно данным рентгенофазового анализа, все частицы оксида железа восстановлены до элементной формы.

Видно, что все частицы имеют сферическую форму, однако отличаются по размеру. При толщине слоя 0,35 и 1 мм его величина не влияет на размер наночастиц железа. При превышении предела тонкого слоя наблюдаются значительные изменения в морфологии продукта. Заметно увеличение среднего размера частиц, которое изображено на диаграммах распределения частиц по размерам, рассчитанных из данных СЭМ (рисунок 3.8).

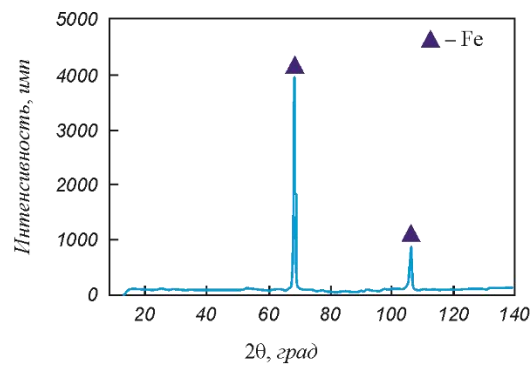
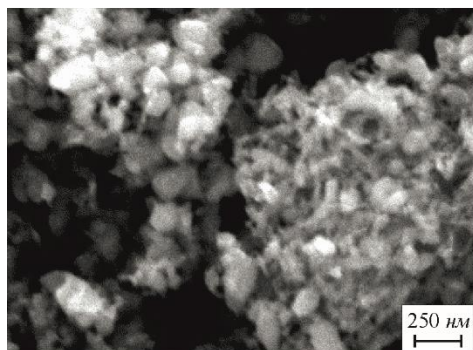
Из диаграмм видно, что при увеличении толщины слоя возрастает средний размер частиц. Кроме того, распределение частиц по размеру становится более неравномерным. При проведении процесса восстановления в слое с толщиной 3 мм наблюдается появление частиц разной дисперсности с четко выраженными максимумами. Это является следствием протекания слоевого восстановления с неравноценным доступом газа-восстановителя к порошку и различным временем процесса для частиц, находящихся на поверхности и в объеме слоя.

На ход процесса восстановления наночастиц металлов, помимо толщины слоя насыпки, может оказывать влияние место расположения тарелки в реакторе. Для оценки этого фактора были изучены кинетические закономерности восстановления оксида железа на различных тарелках (рисунок 3.9). В реакторе размещали 10 тиглей на расстоянии 3 см друг от друга, масса оксида составляла 6 г, а толщина слоя порошка – 2 мм. Процесс восстановления проводили в течение 20, 60, 120 и 180 мин. Результаты исследования приведены на рисунке 3.9.

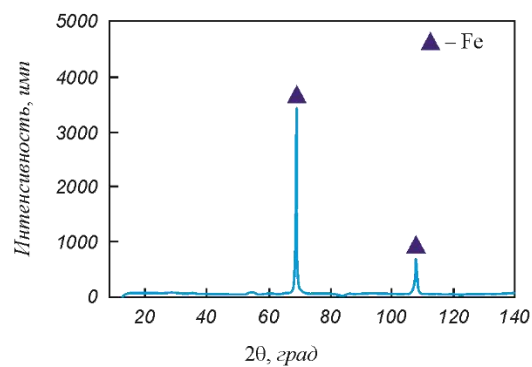
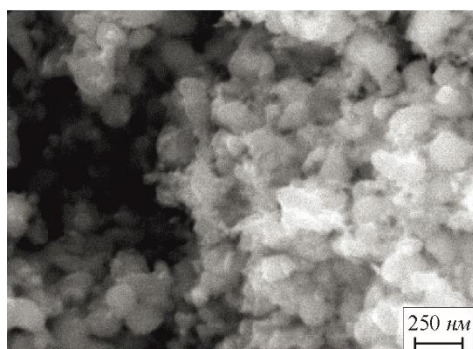
Из гистограмм видно, что при проведении процесса в течение 20, 60 и 120 мин, нанопорошок оксида на тарелках № 1 и 2 восстанавливался на 20 – 40 % быстрее, чем в остальных частях реактора. В средней части реактора процесс протекает равномерно. На последних двух тарелках скорость восстановления наноразмерного оксида на 20 % ниже, чем в средней секции, что объясняется уменьшением парциального давления водорода в этой части реактора.



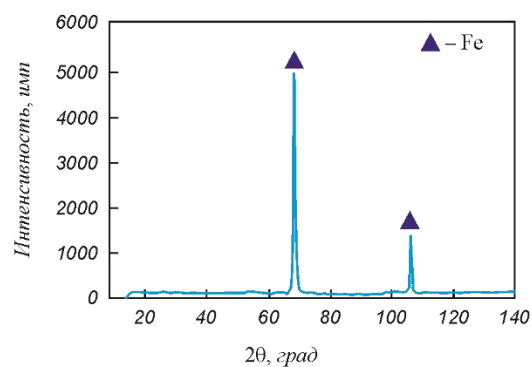
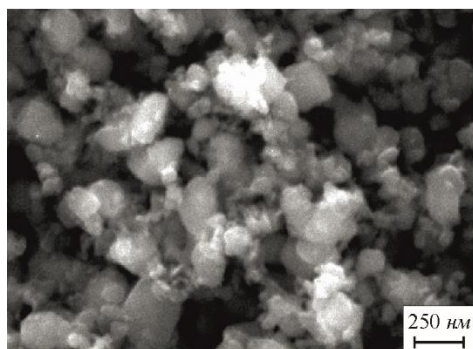
a



б



в

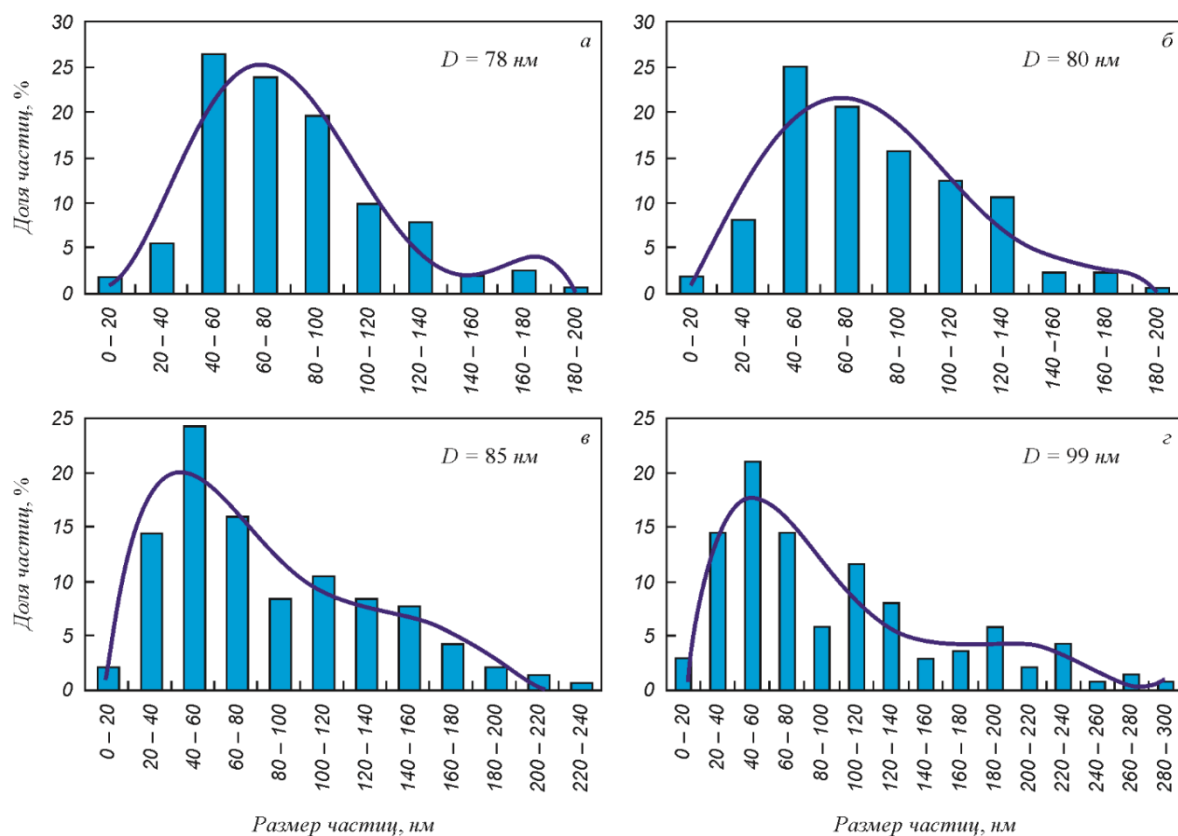


г

Толщина слоя (время восстановления):

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

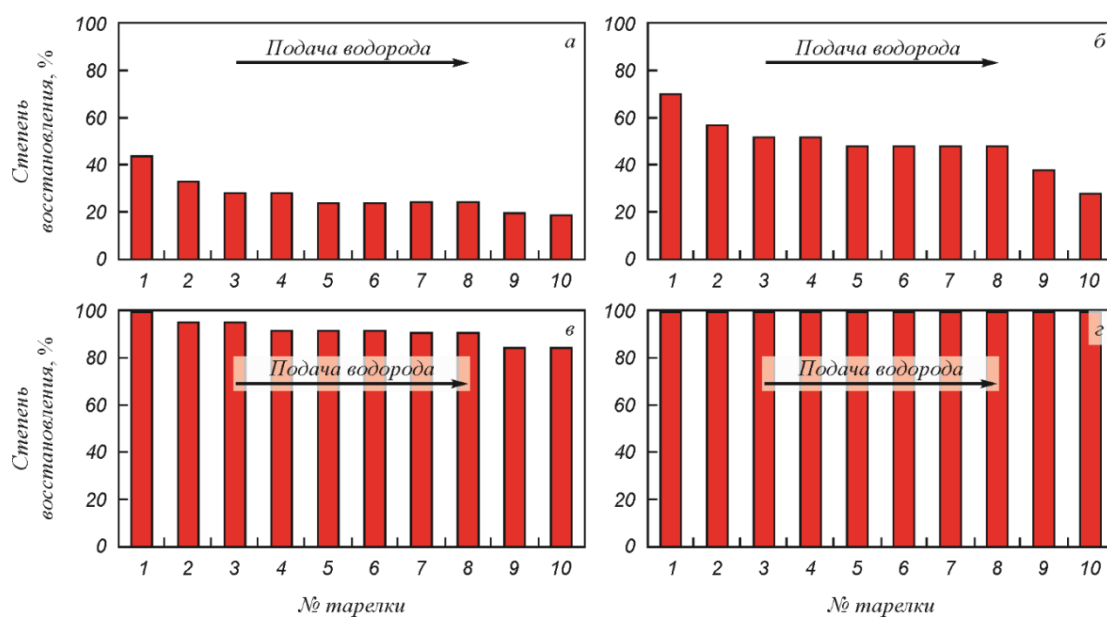
Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения и рентгенограммы образцов НП Fe, восстановленных в различных слоях



Толщина слоя (время восстановления):

$a - 0,35$ мм (40 мин); $б - 1,0$ мм (46 мин); $в - 1,6$ мм (62 мин); $г - 3,0$ мм (100 мин)

Рисунок 3.8 – Распределение наночастиц железа по размерам в слоях различной толщины, рассчитанное по данным СЭМ



$a - 20$ мин; $б - 60$ мин; $в - 120$ мин; $г - 180$ мин

Рисунок 3.9 – Степени восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на различных тарелках (6 г на каждой) при различном времени проведения процесса

При проведении процесса в течение 180 мин место расположения тарелок уже не влияет на степень превращения и наблюдается полное восстановление оксида железа во всех тарелках. Увеличение числа тарелок для данного количества исходного реагента (6 г α -Fe₂O₃ на каждую тарелку) приводит не только к необходимости учета скорости процесса в разных частях реактора (изменение числа тарелок от 1 до 10 приводит к увеличению времени процесса в 2,5 раза), но и к возможному изменению морфологии продукта.

На рисунке 3.10 представлены СЭМ-изображение и рентгенограмма полученного продукта восстановления. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что продукт содержит только фазу металлического железа. Морфология порошка не имеет значительных отличий от НЧ железа, полученных на одной тарелке.

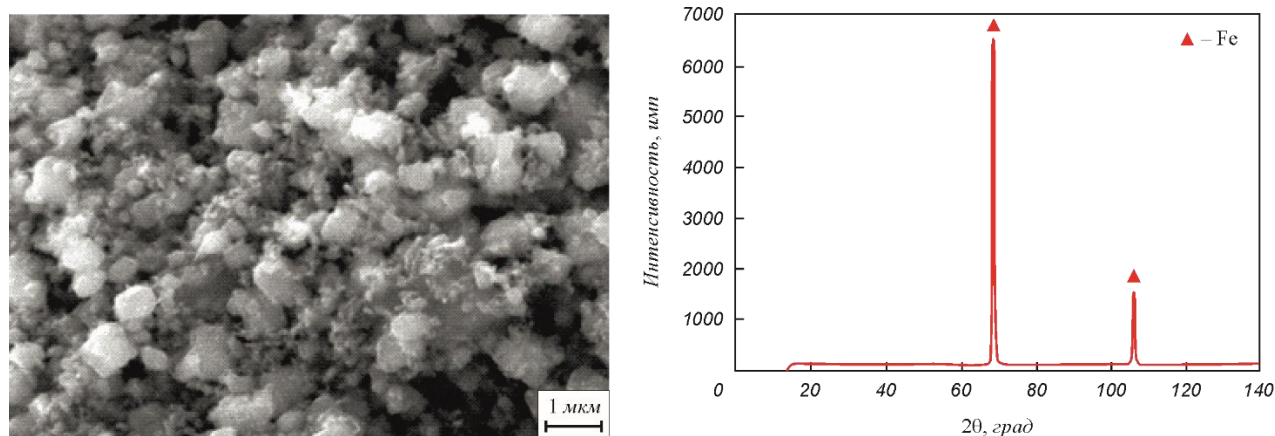


Рисунок 3.10 – РЭМ-изображение и рентгенограмма нанопорошка железа, полученного в центральной части печи при 400 °С

Распределение частиц по размерам, полученное по данным электронной микроскопии (рисунок 3.11), показывает, что доля частиц в порошке, размер которых превышает 150 нм и выпадает из основного распределения, невелика. При этом средний размер наночастиц железа составляет 112 нм, что превышает средний размер частиц, которые были получены с использованием одной тарелки.

Производительность разработанной печи составляет 14 г нанопорошка железа в час и обеспечивается преимущественно за счет большой площади взаимодействия исходного порошка с газом-восстановителем, вследствие чего достигается высокая эффективность использования пространства внутри рабочей зоны. Недостатками метода являются необходимость прерывать синтез для удаления продуктов из зоны реакции и замены исходных оксидов; неравномерность хода процесса вдоль реакционной зоны (вследствие затруднённого

доступа газа-восстановителя в нижнюю часть реактора) и широкое распределение наночастиц металла по размерам.

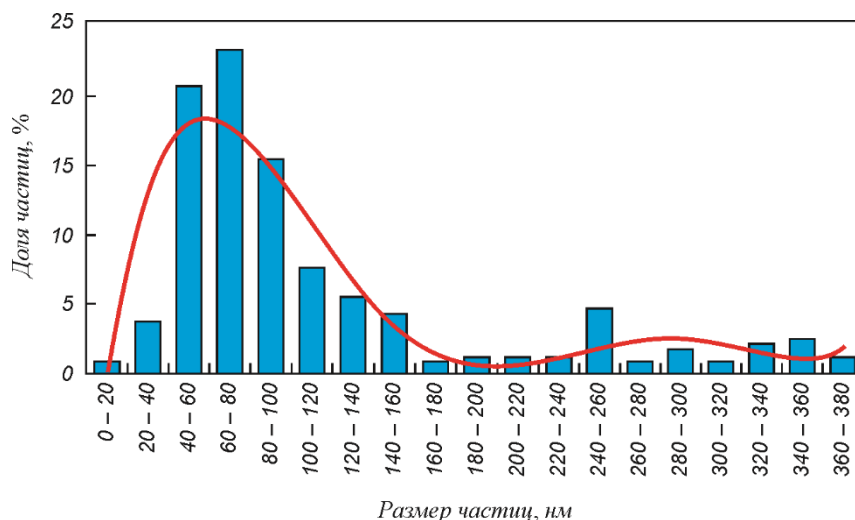


Рисунок 3.11 – Распределение частиц нанопорошка железа по размерам, построенное на основе данных СЭМ

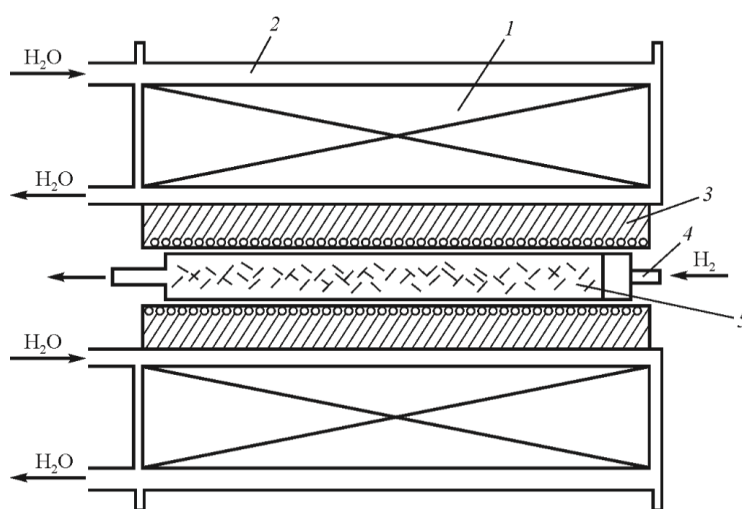
3.3. Влияние магнитного поля и энергомеханической обработки на кинетику восстановления наночастиц металлов группы железа водородным восстановлением

Поскольку реакции восстановления в тонких слоях порошка протекают значительно эффективнее за счет увеличения площади реагирующих частиц, то этого же эффекта можно достигнуть и другими способами, например, проводя синтез в вихревом слое. В частности, в данном разделе представлены результаты изучения скорости процесса восстановления оксидов и характеристики готового продукта, получаемого в модифицированном аппарате вихревого слоя (АВС) для NiO , Co_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_4$.

3.3.1 Модифицированный аппарат вихревого слоя

Для реализации энергомеханической обработки (ЭМО) нанопорошков оксидов металлов при их восстановлении был использован аппарат вихревого слоя (АВС) марки УАП-3 (ООО «Передовые технологии XXI века», Россия). АВС (рисунок 3.12) представляет собой магнитный индуктор 1 с вставляемым внутрь реактором 4 из нержавеющей стали, внутри которого наводится мощное вращающееся электромагнитное поле, которое взаимодействует с рабочими телами (иголками) 5, приводя их в интенсивное движение и формируя вихревой слой [259].

У аппарата вихревого слоя модели УАП-3 нет нагревательного элемента, вследствие чего отсутствует возможность проводить процессы при повышенных температурах. Поэтому дополнительно был спроектирован нагревательный модуль 3, представляющий собой трубу из оксида алюминия с обмоткой нихромовой проволоки. В качестве огнеупорной смеси использовали смесь порошка оксида алюминия Al_2O_3 и жидкого стекла. Толщина изоляционного слоя составляла 7,5 мм. Для обеспечения дополнительной теплоизоляции применяли титановую термоленту, которая способна выдерживать температуры до 1200 °С. Толщина обмотки термолентой составляла 5 мм. Всю конструкцию фиксировали в камере АВС.



1 – катушка; 2 – контур водяного охлаждения; 3 – трубчатая печь электросопротивления; 4 – реактор из нержавеющей стали; 5 – ферромагнитные иглы

Рисунок 3.12 – Принципиальная схема АВС

На рисунке 3.13 отражено влияние времени нагрева на температуру, устанавливающуюся в печи. Из графика видно, что температура поддерживается с точностью ± 10 °С.

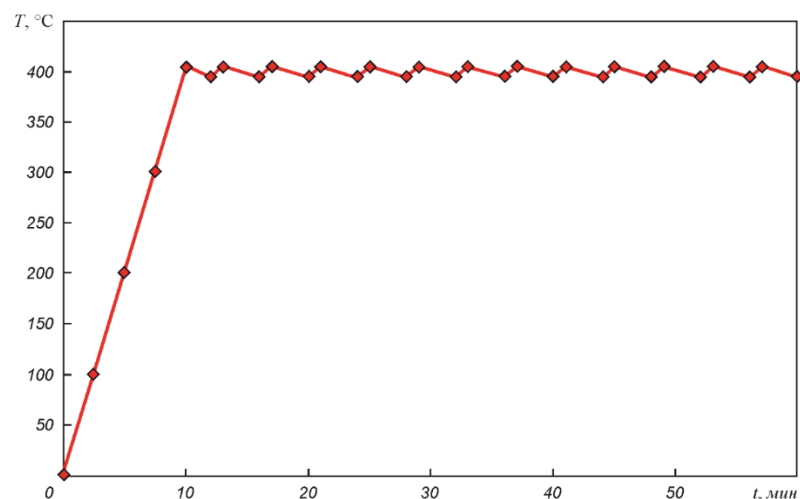


Рисунок 3.13 – Динамика изменения температуры в печи при заданной температуре:

$$T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}, U = 150\text{ В}$$

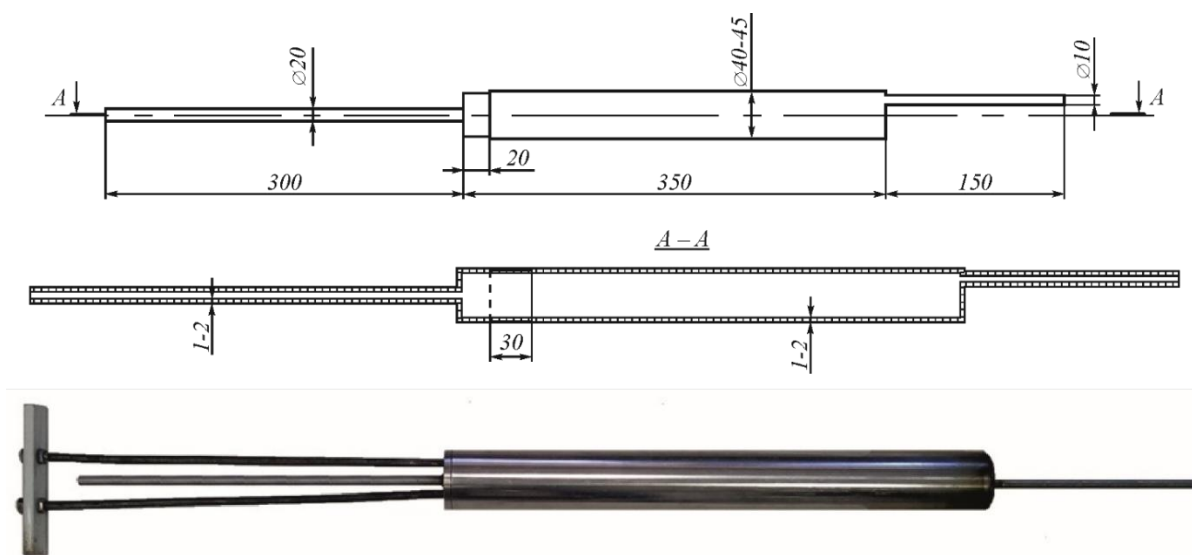


Рисунок 3.14 – Проточный реактор из нержавеющей стали

Проточный реактор выполнен в виде трубки из нержавеющей стали, соединённой с трубками для газа на концах. Реактор имеет закручивающуюся крышку, через которую исходные порошки оксидов вводят в зону реакции и вынимают готовый продукт. На рисунке 3.14 представлена отдельно схема реактора.

Распределение температуры и интенсивности электромагнитного поля (ЭМП) внутри проточного реактора, модифицированного АВС УАП-3, было определено экспериментально.

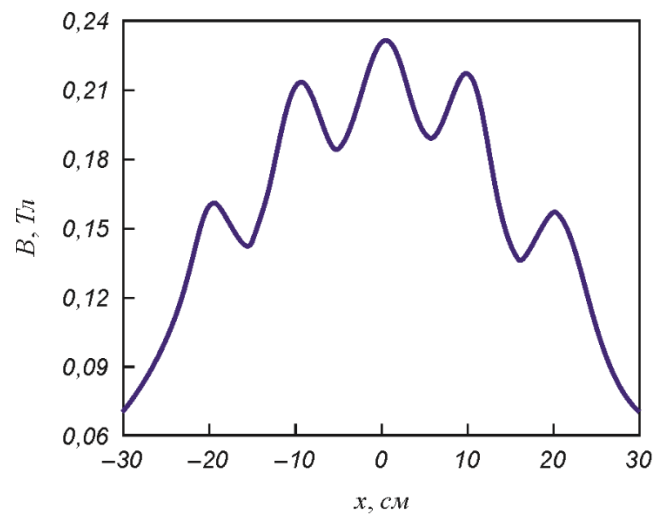


Рисунок 3.15 – Распределение величины индукции электромагнитного поля внутри реактора

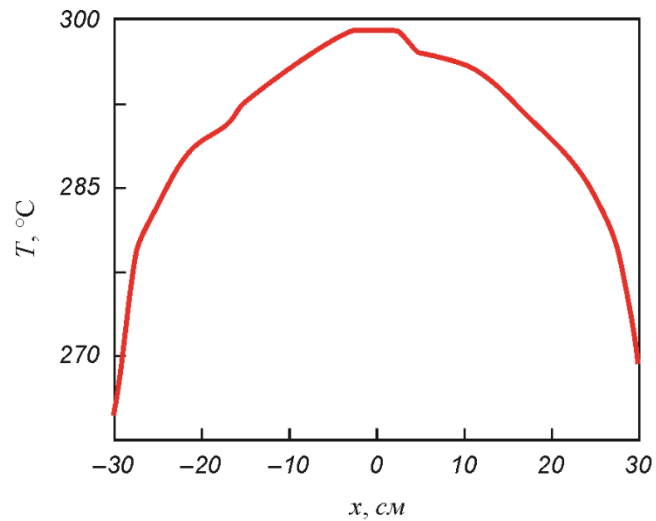


Рисунок 3.16 – Температурный профиль внутри реактора при температуре в центре

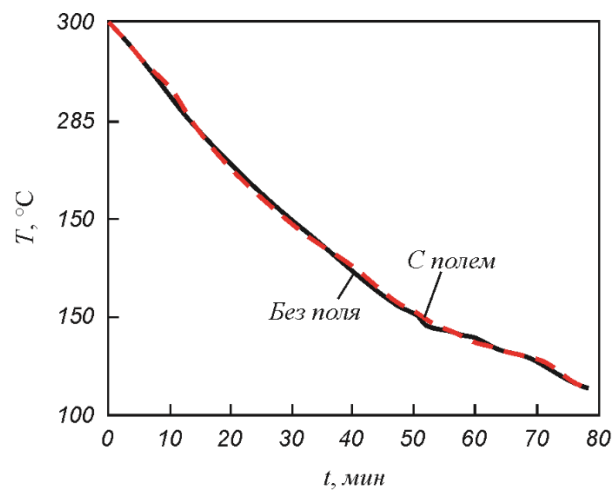


Рисунок 3.17 – Кривые охлаждения трубчатой печи

На рисунке 3.15 отражено распределение величины индукции ЭМП внутри проточного реактора (точка $x = 0$ находится посередине камеры ABC). Видно, что показатели индукции вихревого магнитного поля внутри реакционной зоны неодинаковы: в центре реактора она составляет 0,16 Тл, а в зонах, удаленных от центра, – 0,05 Тл. Схожая ситуация наблюдается для температурного профиля (рисунок 3.16). Видно, что заданная температура устанавливается в центре камеры, где расположен проточный реактор, в котором происходит ЭМО порошковых материалов.

Предварительно было оценено влияние ЭМП на температурные характеристики печи. На рисунке 3.17 представлен процесс самостоятельного охлаждения печи при наложении ЭМО и без него. Из рисунка видно, что кривые охлаждения практически совпадают. Это позволяет сделать вывод, что электромагнитное поле фактически не влияет на показания датчика-термопары.

Для создания вихревого слоя порошка были использованы ферромагнитные стальные иголки длиной от 15 до 20 мм и диаметром от 0,6 до 1,2 мм.

На основе расчета размеров реактора и коэффициента его заполнения были определены массы порошка наноразмерного оксида металла и стальных иголок при одной загрузке: 15–20 и 60–80 г соответственно. Скорость вращения магнитного поля в реакторе составляла 3200 об/мин.

3.3.2. Исходные порошки и условия проведения эксперимента

Процесс восстановления наноксидов металлов проводили в трех различных условиях: в неподвижном слое без наложения электромагнитного поля, в неподвижном слое с электромагнитным полем и в вихревом слое. Соотношение массы рабочего тела к массе материала было определено экспериментально.

Перед проведением восстановления образцы оксидов металлов выдерживали при 105 °С в течение 30 мин для удаления остаточной адсорбированной влаги.

В качестве газа-восстановителя был использован водород с относительной влажностью не более 5 %, полученный с помощью генератора водорода САМ-1, производительность которого составляет не менее 80 л/ч. Осушку водорода проводили в системе с силикагелем.

Кинетические кривые процессов восстановления для образцов строили на основании данных термогравиметрического (ТГ) анализа в соответствии с формулой

$$A = f(\tau). \quad (3.2)$$

ТГ-кривые регистрировали для образцов после восстановления в реакторе в течение различных промежутков времени (рисунок 2.16, глава 2). Степень превращения определяли по содержанию остаточного кислорода в порошке.

Для оценки влияния магнитного поля и энергомеханической обработки на механизм восстановления нанодисперсных оксидов металлов процессы были проведены при следующих температурах: $T_1 = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ для NiO; $T_3 = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_4 = 265\text{ }^{\circ}\text{C}$ для Co_2O_3 ; $T_5 = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_6 = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Такие значения температур были выбраны на основании данных термоанализа и соответствовали максимальной и минимальной скоростям протекания процесса.

Характеристики нанодисперсных оксидов NiO, Co_3O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приведены в главе 2 диссертации. Для сравнения кинетических кривых восстановления между нано- и микроразмерными порошками в работе был использован порошок оксида никеля микронного размера Уральского завода химреактивов МРТУ 6-09-6600-70. Экспериментальные данные для него получали также, как и для нанопорошка оксида никеля при $280\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 3.18 представлены микрофотографии и рентгенограммы для данного образца. Порошок оксида никеля состоит из агрегатов с широким распределением по размерам (0,5–25 мкм). Удельная поверхность порошка составляет $6\text{ м}^2/\text{г}$. Рентгенофлуоресцентный анализ показывает, что порошок содержит только фазу оксида никеля.

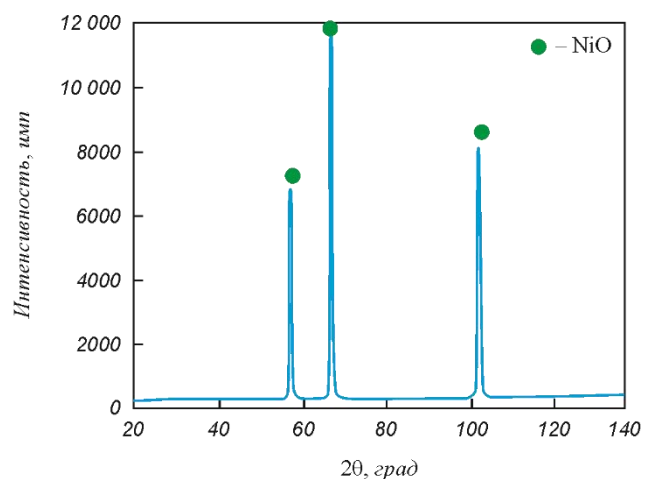
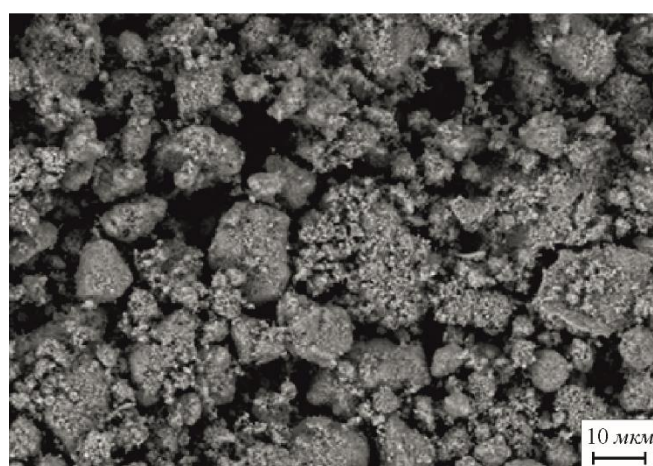
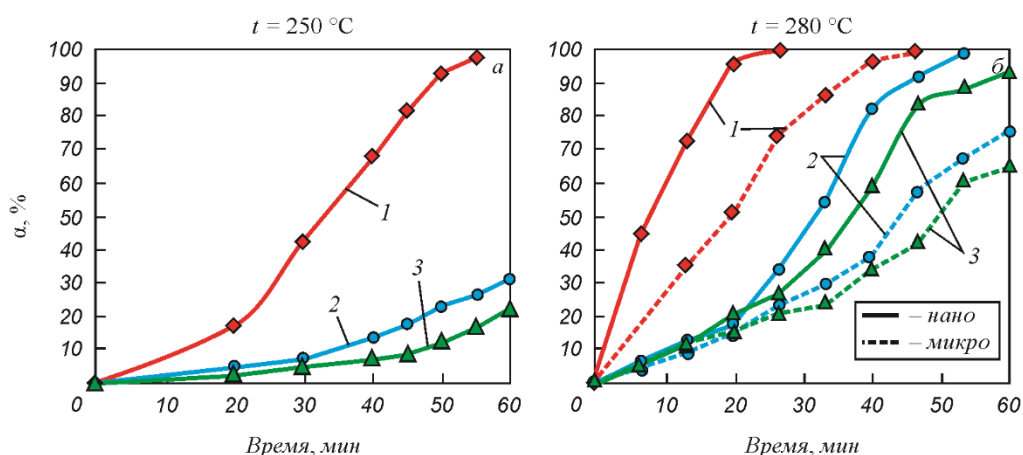


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображение и рентгенограмма микропорошка NiO

3.3.3. Кинетика процессов водородного восстановления нанопорошков NiO, Co₃O₄ и α -Fe₂O₃ при наложении электромагнитного поля и механических воздействий

Кинетика восстановления nanoоксида NiO. На рисунке 3.19 представлены кинетические кривые восстановления нанодисперсного и микронного порошков оксида никеля [260–262].

В неподвижных слоях порошка (кривые 2 на рисунке 3.19) характерной особенностью кинетических кривых восстановления является наличие инкубационного периода в момент, когда начинается зарождение новой фазы. Затем процесс проходит в автокаталитическом режиме, при котором химическая реакция ускоряется, на кривых при этом наблюдается характерный перегиб. На заключительном этапе процесс переходит в диффузионную область реагирования и на кривых $\alpha = f(\tau)$ наблюдается второй перегиб. При проведении процесса в вихревом слое (кривые 1 на рисунке 3.19) инкубационный период либо отсутствует, либо сокращается.



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

Рисунок 3.19 – Зависимость степени восстановления нанодисперсного и микронного образцов оксида никеля от времени

Согласно кривым, полученным для процесса, реализуемого в магнитном поле, наблюдается заметное снижение скорости реакции по сравнению с восстановлением оксидов, проведенным без наложения магнитного поля: при 280 °C скорость восстановления наноразмерного никеля уменьшается на 18 %, а микронного порошка – на 13 %.

В настоящее время влияние внешнего магнитного поля на адсорбционные процессы на поверхности твердых тел изучено недостаточно. В частности, можно отметить работы [263–266], где указано влияние магнитного поля на адсорбцию молекул водорода на поверхности оксида никеля. Авторы предполагают, что молекулы водорода намагничиваются против

направления внешнего магнитного поля, в то время как образованные в ходе восстановления ферромагнитные частицы никеля – по направлению поля. В результате молекулы газа отталкиваются от поверхности наночастиц, что замедляет подвод молекул газа к поверхности наночастиц и приводит к уменьшению скорости реакции.

Константы скорости реакции восстановления металлов из оксидов k (м/с) были определены по модели Мак-Кевана [175] в изотермическом режиме (таблица 3.6).

Из таблицы видно, что восстановление нанодисперсных порошков при ЭМО идет со скоростью в 4–5 раз большей, чем в порошках, где не создается вихревой слой. В частности, при 250 °С реакция восстановления заканчивается после 1 ч обработки. За тот же промежуток времени в порошке без ЭМО степень превращения составляет лишь 20 – 30 %.

Таблица 3.6 – Константы скорости восстановления порошков оксида никеля

Тип обработки порошка	$k \cdot 10^{13}$, м/с		
	250 °С НЧ NiO	280 °С НЧ NiO	280 °С Микро-NiO
Нет	7,4	26,4	14,7
ЭМП	4,3	21,6	12,8
ЭМО	38,5	109,6	49,7

Увеличение скорости процесса восстановления оксидного порошка в вихревом слое объясняется несколькими факторами. Во-первых, на материал при ЭМО действует эффект механоактивации. Энергомеханическая обработка приводит к изменению свойств частиц на поверхности, в результате чего повышается химическая активность. Во-вторых, ЭМО вызывает локальный перегрев порошка, из-за которого скорость химических реакций может увеличиться. В-третьих, наблюдается значительное снижение влияния диффузионного ламинарного слоя благодаря активному перемешиванию и истирающему действию стальных иголок [193; 239; 267; 268].

Воздействие ЭМО на порошки оксида никеля микронного размера позволяет увеличить скорость их восстановления в 3–4 раза. При этом она почти в два раза меньше, чем для нанодисперсных порошков. Очевидно, это связано с их меньшей удельной поверхностью и, как следствие, более низким содержанием реакционных центров.

Кинетика восстановления нанооксида Co_3O_4 . На рисунке 3.20 представлены кинетические кривые восстановления нанодисперсного порошка Co_3O_4 при 250 и 265 °С [269].

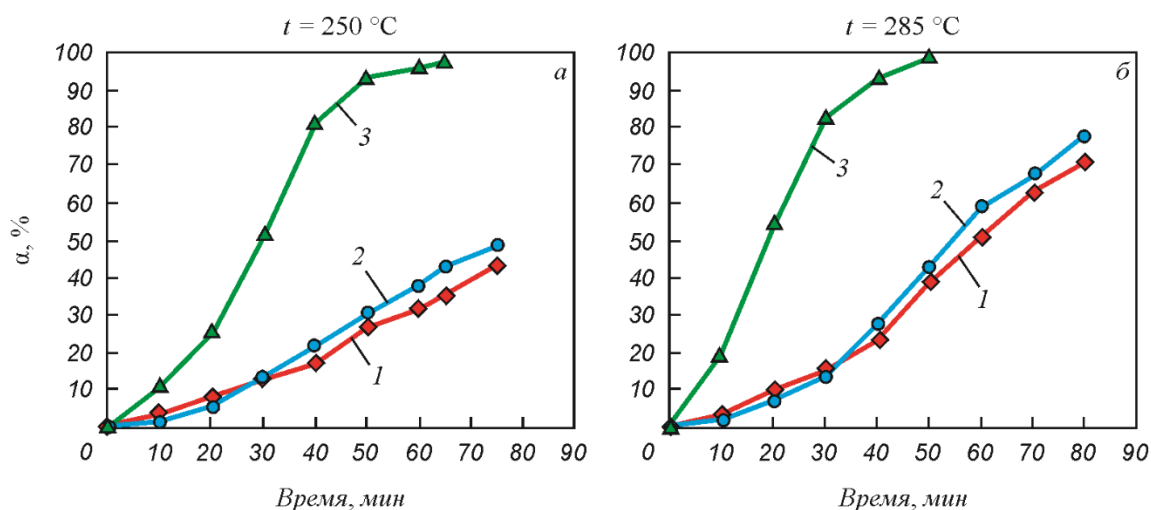


Рисунок 3.20 – Зависимость степени восстановления НП Co_3O_4 от времени

Так же, как при восстановлении оксида никеля, процесс восстановления нанопорошков Co_3O_4 замедляется при наложении магнитного поля. Скорость реакции восстановления оксида кобальта значительно зависит от температуры проведения процесса. Видно, что повышение температуры от 250 до 265 °C приводит к существенному росту скорости восстановления НП Co_3O_4 как в вихревом, так и в неподвижных слоях порошка. В вихревом слое, как в случае восстановления порошков NiO , энергомеханическая обработка существенно увеличивает скорость восстановления нанопорошка оксида кобальта за счет механоактивации. За 65 мин восстановления при воздействии ЭМО при температуре 250 °C образец восстанавливается полностью. За это же время в неподвижных слоях степень восстановления составляет менее 50 %. При 265 °C процесс восстановления нанопорошка оксида кобальта в вихревом слое заканчивается после 50 мин выдержки, а для восстановления оксидов металлов в неподвижных слоях требуется выдержка около 2 ч.

Величины констант скорости k (м/с) для процесса восстановления оксида кобальта приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Константы скорости восстановления нанопорошка Co_3O_4 при различных условиях

Тип обработки	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$, м/с	
	250 °C	265 °C
Нет	8,1	16,8
ЭМП	7,0	15,6
ЭМО	37,6	59,5

Из таблицы видно, что магнитное поле уменьшает скорость восстановления оксида кобальта на 14 и 7 % при 250 и 265 °С соответственно. Восстановление оксида при ЭМО идет со скоростью в 4–5 раз большей по сравнению с системами, где отсутствует такое воздействие.

Кинетика восстановления наноксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для проведения процесса восстановления нанодispersного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были выбраны экспериментальные температуры 400 и 450 °С, которые близки к максимальной скорости протекания реакции восстановления железа из магнетита по данным термогравиметрического анализа [270; 271]. На рисунке 3.21 представлены кинетические кривые восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в различных условиях.

Установлено, что наложение магнитного поля, как и в случае восстановления порошков оксидов никеля и кобальта, незначительно снижает скорость восстановления наноразмерного оксида железа за счет затруднения доставки газа-восстановителя (H_2) к поверхности реагирования. Кривые, описывающие процесс восстановления образцов НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в магнитном поле, как при 400, так и при 450 °С, проходят ниже кривых восстановления, полученных в условиях отсутствия поля.

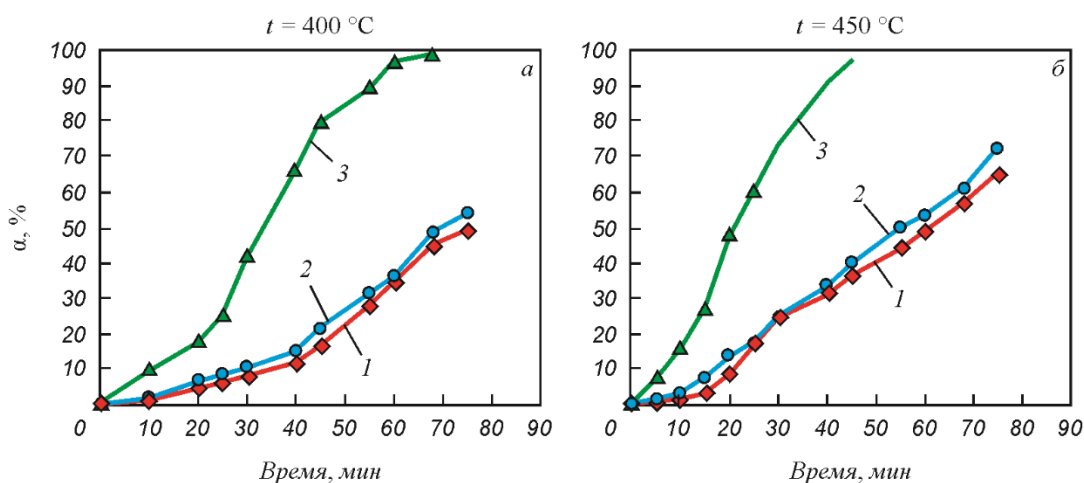


Рисунок 3.21 – Зависимость степени восстановления нанопорошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от времени

Скорость восстановления образцов в вихревом слое ферромагнитных частиц с ЭМО заметно выше скорости превращения в неподвижных слоях порошка. Под действием эффекта ЭМО в вихревом слое ферромагнитных частиц процесс восстановления НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ существенно ускоряется и практически заканчивается после 1 ч выдержки. При проведении процесса в неподвижных слоях за этот же промежуток времени степень восстановления металла из оксида составляет примерно 35 %.

При повышении температуры скорость восстановления металлов закономерно увеличивается для всех систем. Процесс восстановления в вихревом слое также идет с гораздо большей скоростью и заканчивается после 45 мин обработки. За это время степень превращения в неподвижных слоях порошка достигает только 40 %.

В таблице 3.8 приведены результаты расчета констант скорости восстановления нанопорошка оксида железа в различных условиях.

Таблица 3.8 – Константы скорости процесса восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при различных условиях

Тип обработки	Константа скорости $k \cdot 10^{13}$, м/с	
	400 °C	450 °C
Нет	9,7	18,4
ЭМП	7,9	16,9
ЭМО	32,3	63,9

Анализ рассчитанных констант скорости процессов восстановления показал, что процесс восстановления наноразмерного оксида железа при ЭМО протекает в 3–4 раза быстрее, чем в образцах с наложением ЭМП и без дополнительного воздействия. Наложение электромагнитное поле снижает скорость восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на 19 и 8 % при 400 и 450 °C соответственно.

3.3.4. Рентгеновский анализ продуктов восстановления оксидов

Для оценки изменения фазового состава продуктов реакции были получены рентгенограммы образцов в различные промежутки времени.

На рисунке 3.22 представлены результаты рентгенофазового анализа порошков NiO в различные промежутки времени проведения процесса в условиях применения ЭМП и ЭМО. Результат количественного фазового анализа образцов приведен в таблице 3.9.

Видно, что результаты РФА в целом подтверждают закономерности, установленные по кинетическим кривым, рассчитанным по данным термогравиметрии.

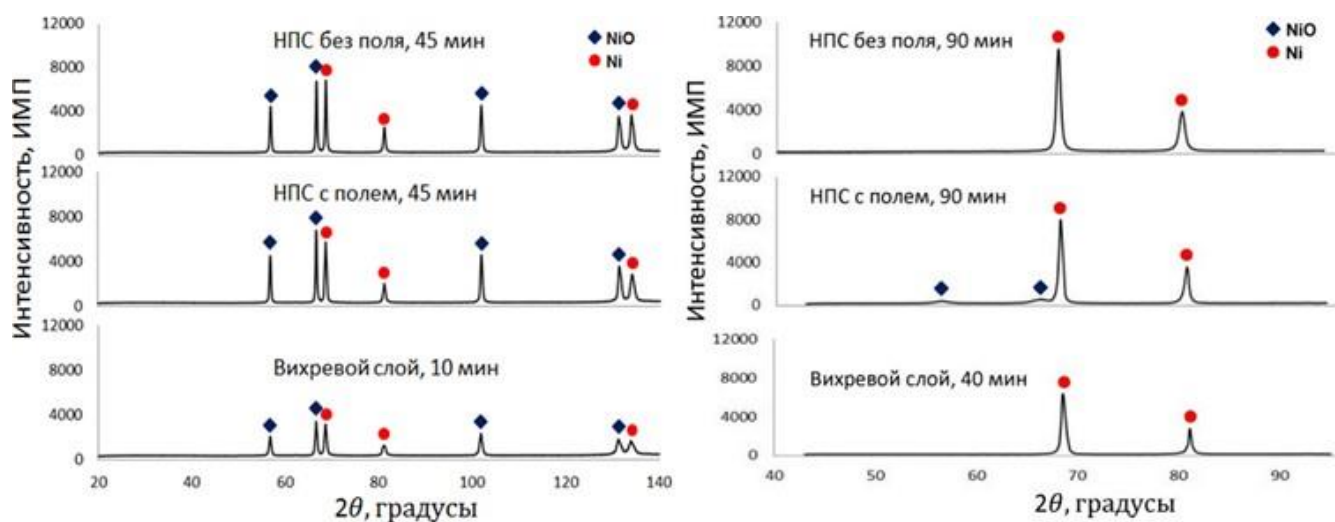


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы продуктов восстановления нанопорошка NiO при $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$

В частности, скорость восстановления оксида никеля в вихревом слое за 10 мин соизмерима с данными, полученными для порошка в неподвижном слое за 45 мин. Процесс восстановления нанодисперсного порошка в вихревом слое полностью заканчивается в течение 40 мин.

Из таблицы 3.9 видно, что наложение магнитного поля при проведении восстановления в течение 45 мин снижает содержание фазы металлического никеля в 1,5 раза. Это также подтверждает кинетические данные – замедление процесса восстановления нанопорошка оксида никеля в магнитном поле.

Таблица 3.9 – Результат РФА продуктов восстановления оксида никеля при $280\text{ }^{\circ}\text{C}$

Тип обработки	Время восстановления, мин	Фазовый состав, об. %	
		Ni	NiO
Нет	45	39	61
Нет	90	100	0
ЭМП	45	29	71
ЭМП	90	89	11
ЭМО	10	33	67
ЭМО	40	100	0

На рисунке 3.23 представлены результаты рентгенофазового анализа порошков Co_3O_4 в процессе восстановления. Результат фазового анализа частиц представлен в таблице 3.10.

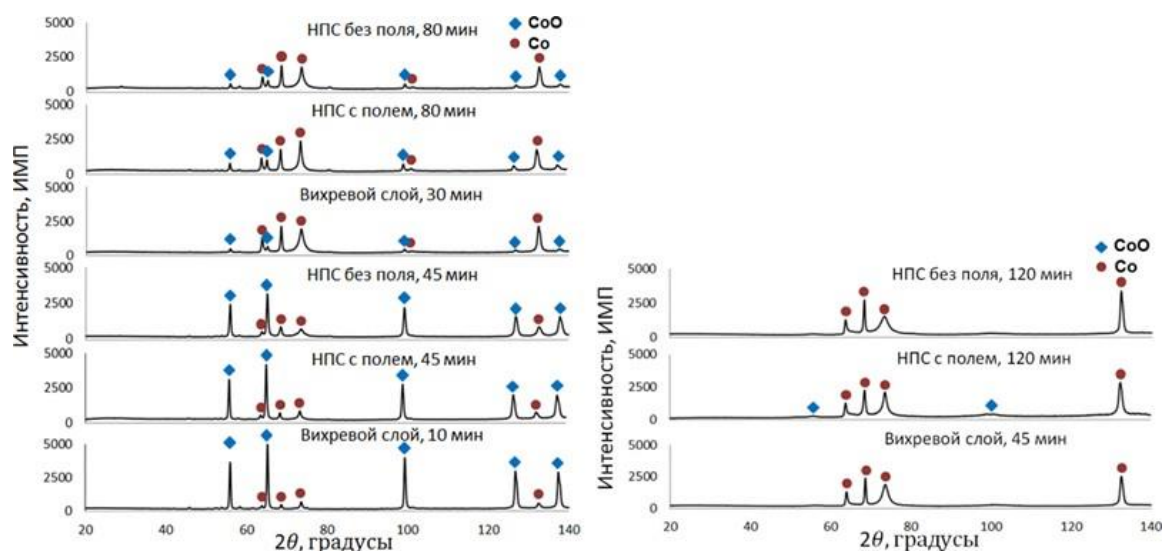


Рисунок 3.23 – Рентгенограммы продуктов восстановления нанопорошка оксида кобальта
($T = 265\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Из полученных рентгенограмм видно, что продукты восстановления НП Co_3O_4 состоят из двух фаз: оксидной фазы CoO и металлического Co . В отличие от оксида никеля, магнитное поле оказывает слабое влияние на скорость процесса восстановления кобальта из оксида. Это хорошо согласуется с кинетическими данными. Тем не менее, на заключительных стадиях восстановления воздействие ЭМП сказывается на скорости процесса: в порошке, полученном в магнитном поле, содержится 7 об. % фазы оксида кобальта, в то время как оксид, восстанавливающийся без ЭМП, восстановлен полностью.

Таблица 3.10 – Результат РФА продуктов восстановления оксида кобальта при $265\text{ }^{\circ}\text{C}$

Тип обработки	Время восстановления, мин	Фазовый состав, об. %	
		Co	CoO
Нет	45	16	84
Нет	80	73	27
Нет	120	100	0
ЭМП	45	12	88
ЭМП	80	64	36
ЭМП	120	93	7
ЭМО	10	8	92
ЭМО	30	81	19
ЭМО	45	100	0

Результаты рентгенофазового анализа также подтверждают кинетические данные, полученные для Co_3O_4 при ЭМО: такой тип обработки порошка в процессе синтеза приводит к значительному увеличению скорости восстановления. Реакция восстановления НЧ Co_3O_4 полностью завершается после 45 мин ЭМО, в то время как для порошков в неподвижном слое, как при воздействии магнитного поля, так и без него, полное восстановление наблюдается только после двух часов.

На рисунке 3.24 и в таблице 3.11 представлены результаты рентгенофазового анализа порошков оксида железа в процессе восстановления. Анализ рентгенограмм показал, что в продуктах восстановления содержатся фазы магнетита Fe_3O_4 и металлического железа.

При проведении процесса в течение 45 мин содержание металлического железа в образцах, выдержанных без какого-либо воздействия, на 2 об. % больше по сравнению с результатом для оксида, восстановленного при воздействии ЭМП. При увеличении времени восстановления до 90 мин разница составляет уже 14 об. %.

Энергомеханическая обработка ускоряет процесс восстановления. Например, степень восстановления оксида железа 61 об. % в вихревом слое достигается за 30 мин, в то время как в порошке без воздействия ЭМО для этого требуется 90 мин.

Как видно, результаты схожи с данными, полученными для оксидов железа и никеля.

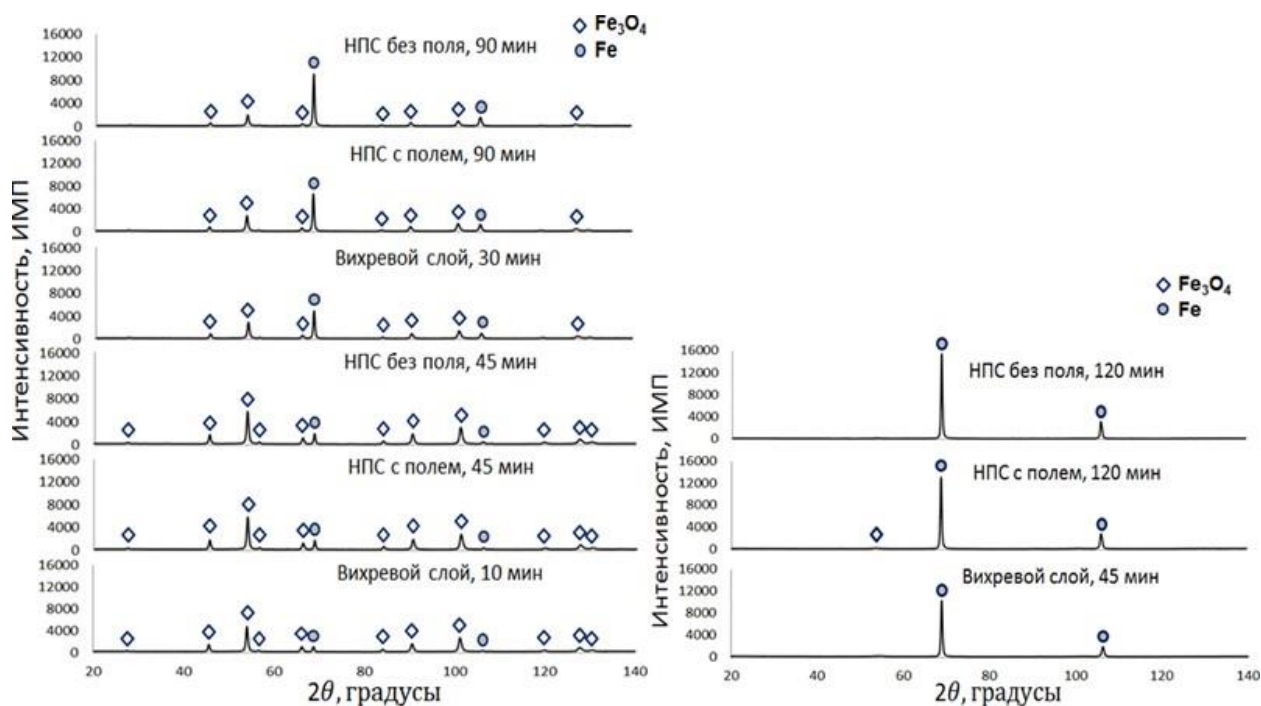


Рисунок 3.24 – Рентгенограммы продуктов восстановления нанопорошка оксида железа при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 3.11 – Результат РФА продуктов восстановления НП α -Fe₂O₃ при 450 °С

Тип обработки	Время восстановления, мин	Фазовый состав, об. %	
		Fe	Fe ₃ O ₄
Нет	45	18	82
Нет	90	81	19
Нет	120	100	0
ЭМП	45	16	84
ЭМП	90	67	33
ЭМП	120	97	3
ЭМО	10	7	93
ЭМО	30	61	39
ЭМО	45	100	0

3.3.5. Анализ удельной поверхности и среднего размера частиц порошков Ni, Co и Fe

Величина удельной поверхности очень чувствительна к изменению морфологии продукта в процессе его синтеза. В этой связи в работе была оценена данная характеристика для образцов, полученных при различных условиях и интервалах времени обработки.

Результаты определения удельной поверхности $S_{уд}$ и среднего размера частиц порошков оксида никеля, восстановленных при температуре 280 °С в различных условиях, представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Удельная поверхность, средний размер частиц и ОКР НЧ NiO в процессе восстановления при 280 °С

Тип обработки		Время реакции, мин	$S_{уд}$, м ² /г	Средний размер частиц по удельной поверхности $D_{ср}$, нм	Средний размер ОКР по Шерреру $D_{шер}$, нм
Нано-	Нет	0	145,2	6	7
	Нет	45	37,6	20	29
	Нет	90	7,3	92	76
	ЭМП	45	44,7	18	26
	ЭМП	90	10,9	63	65
Микро-	Нет	0	6,0	150	–
	Нет	150	1,5	450	–
	ЭМП	150	1,8	375	–

Удельная поверхность восстановленных образцов закономерно меньше таковой для исходного оксида никеля. В частности, при восстановлении нанопорошка оксида никеля без

воздействия ЭМП, величина $S_{уд}$ восстановленного металла в 15 раз меньше, чем у исходного оксида. Это объясняется процессами агрегации и агломерации металлических частиц при высоких температурах.

Удельная поверхность нанопорошков металлов, полученных в условиях воздействия магнитного поля, больше, чем у образцов, полученных без какого-либо воздействия. Это подтверждается кривыми зависимости величины $S_{уд}$ образцов от степени превращения (α) оксида (рисунок 3.25 а). Возможно, что воздействие ЭМП увеличивает скорость зародышеобразования по сравнению со скоростью их роста.

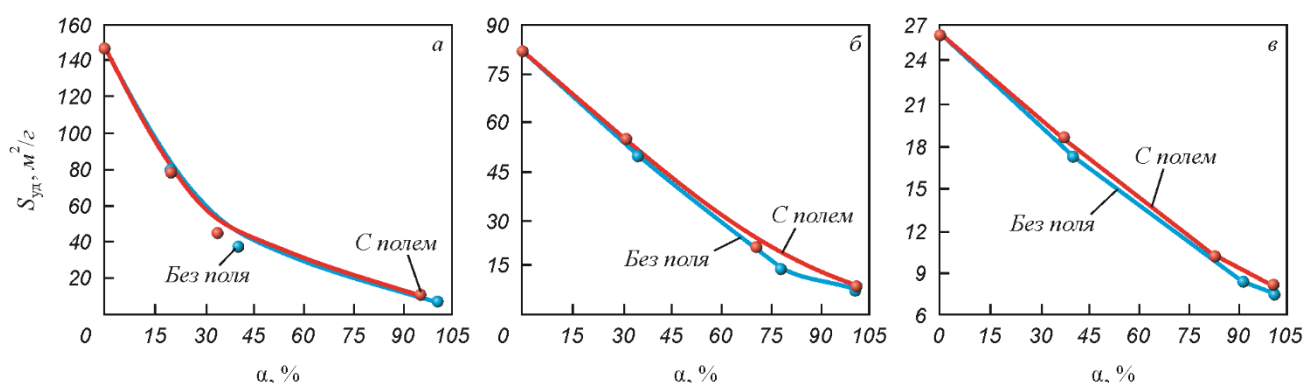


Рисунок 3.25 – Зависимости величины удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов от степени превращения (α) при восстановлении НП NiO (а), Co₃O₄ (б), α-Fe₂O₃ (в)

Результаты расчета среднего размера областей когерентного рассеяния по Шерреру коррелируют с данными, полученными из значений удельных поверхностей частиц.

Удельная поверхность микронных образцов закономерно меньше, чем у нанодисперсных.

Энергомеханическая обработка оксидов в процессе восстановления приводит к образованию крупных гранул, определение удельной поверхности которых не имеет смысла.

В таблице 3.13 представлены результаты определения удельной поверхности и среднего размера частиц оксида кобальта в процессе восстановления при температуре 265 °С.

Аналогично случаю восстановления порошков NiO, величина $S_{уд}$ конечных продуктов восстановления НП Co₃O₄ значительно меньше (примерно в 10 раз), чем у исходного оксидного порошка. Удельная поверхность образцов, полученных при восстановлении в ЭМП, больше таковой для порошков, полученных без воздействия магнитного поля (рисунок 3.25 б).

Таблица 3.13 – Удельная поверхность, средний размер частиц и ОКР НЧ Co_3O_4 при 265 °С

Тип обработки	Время реакции, мин	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Средний размер частиц по удельной поверхности $D_{\text{ср}}$, нм	Средний размер ОКР по Шерреру $D_{\text{шер}}$, нм
Нет	0	82,4	12	18
Нет	45	49,6	17	21
Нет	80	14,3	49	47
Нет	120	7,7	87	69
ЭМП	45	54,8	15	24
ЭМП	80	18,9	38	39
ЭМП	120	9,1	74	61

Результат расчета среднего размера частиц с использованием значений удельной поверхности хорошо согласуется с результатом расчета среднего размера ОКР по методу Шеррера. Для некоторых образцов $D_{\text{шер}}$ больше $D_{\text{ср}}$, это связано с тем, что частицы порошков оксида кобальта имеют игольчатую форму и рентгеновский пучок проходит вдоль оси частиц, имеющих больший диаметр.

В таблице 3.14 представлены результаты определения удельной поверхности и среднего размера наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в процессе восстановления при температуре 450 °С в различных условиях.

Таблица 3.14 – Удельная поверхность, средний размер частиц и ОКР НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 450 °С

Тип обработки	Время реакции, мин	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Средний размер частиц по удельной поверхности $D_{\text{ср}}$, нм	Средний размер ОКР по Шерреру $D_{\text{шер}}$, нм
Нет	0	25,8	44	37
Нет	45	17,2	58	53
Нет	90	8,3	95	78
Нет	120	7,5	102	97
ЭМП	45	18,5	55	54
ЭМП	90	10,1	80	75
ЭМП	120	8,1	94	85

Удельная поверхность у образца исходного НП $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 25,8 м²/г, что соответствует величине среднего размера частиц $D_{\text{ср}}$, которая равна 44 нм. Эта величина существенно меньше, чем у образцов оксидных нанопорошков никеля и кобальта. В ходе

восстановления удельная поверхность образцов уменьшается вследствие протекания процессов агрегации и агломерации.

Расчеты среднего размера частиц обоими способами дают близкие результаты. При этом показано, что наиболее мелкие частицы были получены в неподвижном слое с наложением магнитного поля. Это показано на кривых изменения величины удельной поверхности образцов в процессе превращения (рисунок 3.25 в).

3.3.6. Электронная микроскопия нанопорошков

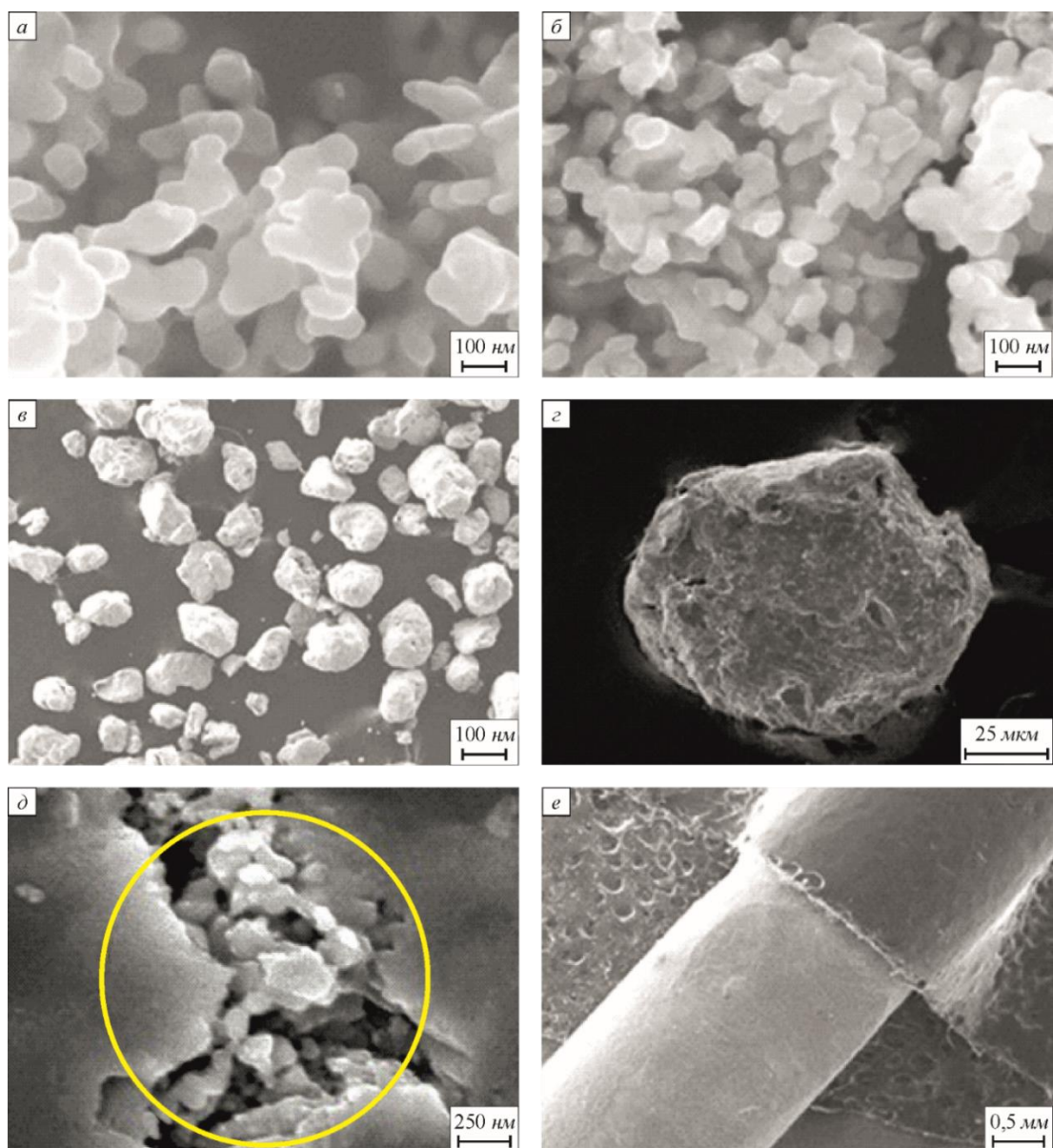
После проведения восстановления металлические порошки пассивировали в атмосфере азота и исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 3.26 представлены СЭМ-изображения частиц никеля, полученных из нанодисперсного оксида.

Частицы, полученные как без использования ЭМП, так и при воздействии ЭМП, имеют сферическую форму и размеры 40 – 150 и 30 – 100 нм соответственно (рисунок 3.26 а, б). Видно, что частицы находятся в агрегированном состоянии. Как было обнаружено ранее, в порошке, полученном в ЭМП, формируются более мелкодисперсные частицы, что хорошо видно из гистограмм распределения частиц по размерам (рисунок 3.27): средние размеры частиц, полученных в ЭМП и без него, составляют 58 и 83 нм соответственно.

Полученные результаты согласуются с литературными данными. Авторы работы [272] установили, что распределение полученных наночастиц кобальта по размерам зависит от напряженности наложенного магнитного поля на примере реакции термического разложения формиата кобальта в токе инертного газа. При этом увеличение напряженности поля приводит к уменьшению размера частиц. В работах [273; 274], при изучении влияния воздействия ЭМП на формирование частиц гидрокарбоната кальция и сложного оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, авторы показали, что при воздействии ЭМП наблюдается уменьшение скорости роста кристаллов, и, как следствие, уменьшение размера частиц. Поскольку перенос протонов является лимитирующей стадией, то предполагается, что магнитное поле влияет на спиновую релаксацию протонов.

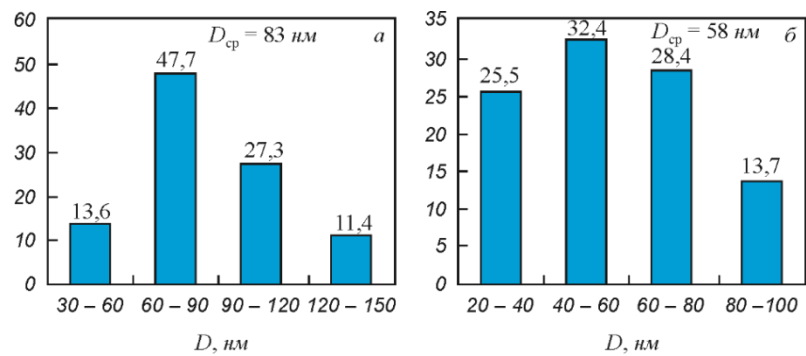
Энергомеханическая обработка нанодисперсного оксида никеля в вихревом слое приводит к сильной агрегации частиц (рисунок 3.26 в). Размер агрегатов составляет от десятков до сотен мкм. При большом увеличении наблюдаются мелкие нанодисперсные частицы, составляющие крупный агрегат (см. рисунок 3.26 г, д).

На рисунке 3.26 е представлен фрагмент рабочего тела с частично зачищенной поверхностью. Анализ изображения показывает, что процесс восстановления идет по всей толщине слоя порошка.



a – без обработки; *б* – ЭМП; *в, г, д* – ЭМО; *е* – фрагмент рабочего тела

Рисунок 3.26 – СЭМ-изображения продуктов восстановления НЧ оксида никеля при 280 °С

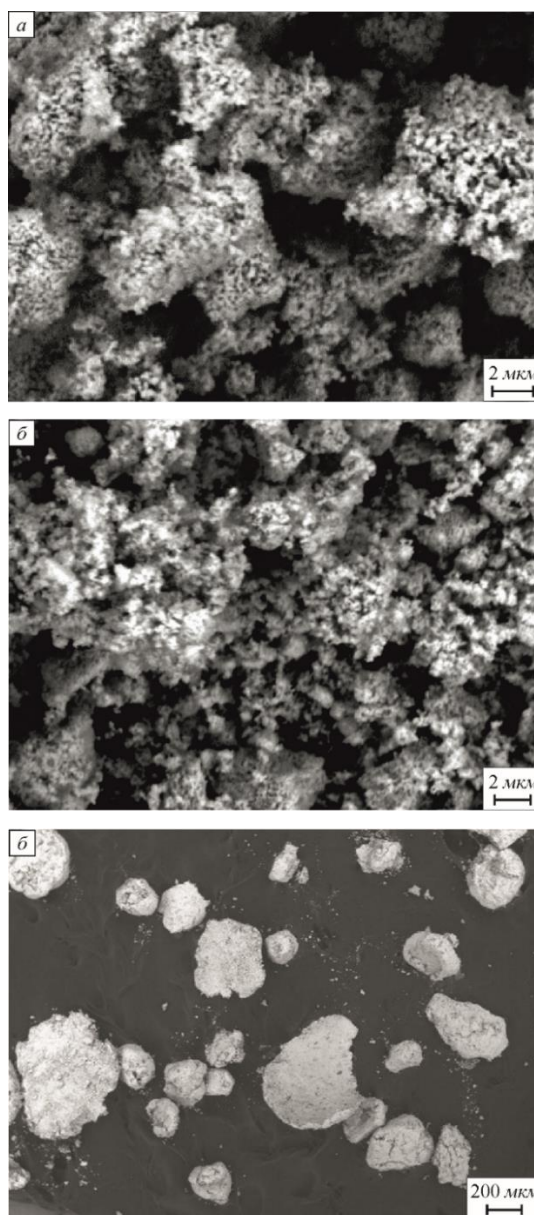


a – без обработки; *б* – ЭМП

Рисунок 3.27 – Распределение по размерам частиц никеля, восстановленных из наноразмерного оксида

На рисунке 3.28 представлены СЭМ-изображения частиц металлического никеля, полученного из порошка оксида микронного размера.

Видно, что частицы сформированы в агрегаты размером до 10 мкм (рисунок 3.28 *а*).
Металл, полученный в ЭМП, состоит из более деагрегированных частиц (рисунок 3.28 *б*).
Энергомеханическая обработка порошка оксида приводит к формированию крупных жестких агрегатов (рисунок 3.28 *в*).



а – без обработки; *б* – ЭМП; *в* – ЭМО

Рисунок 3.28 – СЭМ-изображения продуктов восстановления оксида никеля при 280 °С

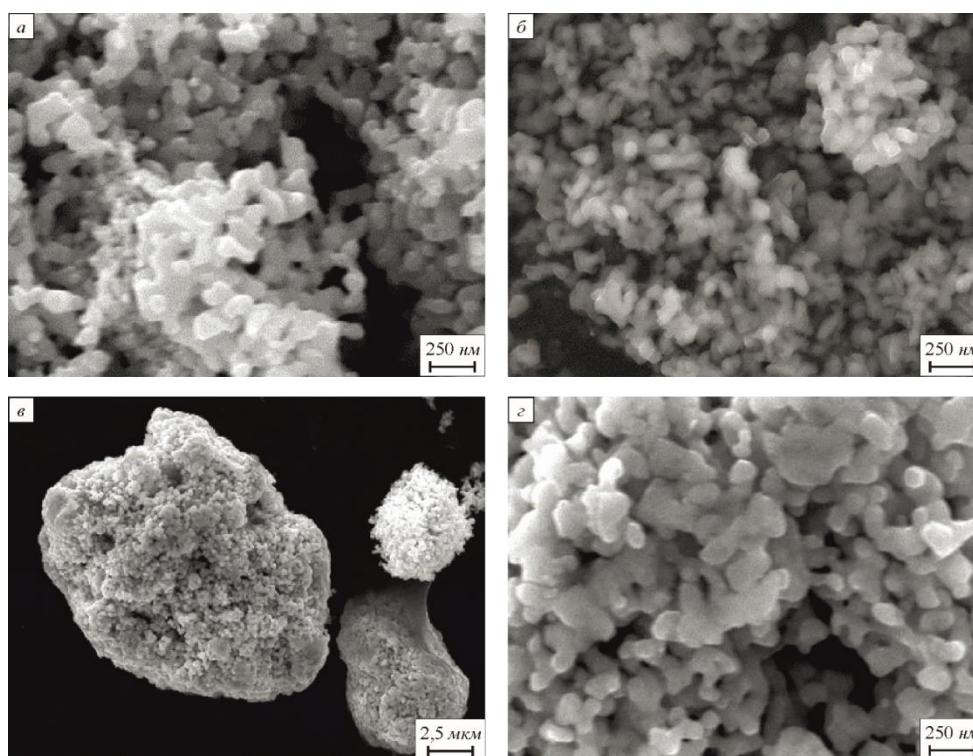
На рисунке 3.29 приведены СЭМ-изображения частиц металла, восстановленных из оксида кобальта. Воздействие ЭМП и ЭМО приводит к тем же результатам, которые были

получены для наноразмерного оксида никеля. Однако частицы кобальта деагрегированы значительно сильнее. Видимо, это связано с начальной морфологией частиц, которые имели пластинчатую структуру.

Для оксида железа наблюдаются такие же закономерности (рисунок 3.30).

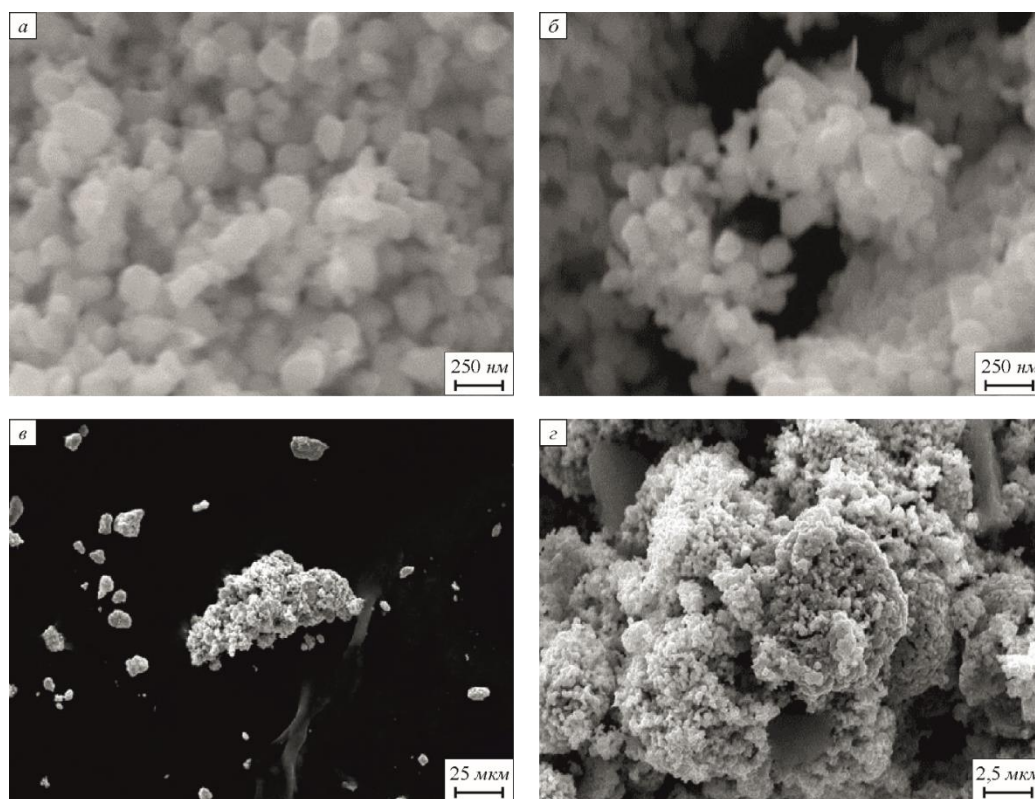
Данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, хорошо согласуются с результатами анализа удельной поверхности и установленными кинетическими закономерностями.

Воздействие магнитного поля приводит к замедлению процессов восстановления оксидов, но обеспечивает лучшую морфологию продукта. Проведение процессов в вихревом слое под воздействием ЭМО значительно ускоряет процесс восстановления, однако частицы, получаемые таким способом, подвергаются значительной агрегации.



a – без обработки; *б* – ЭМП; *в*, *г* – ЭМО

Рисунок 3.29 – СЭМ-изображения продуктов восстановления НЧ оксида кобальта при 265 °С



a – без обработки; *б* – ЭМП; *в*, *г* – ЭМО

Рисунок 3.30 – СЭМ-изображения продуктов восстановления НЧ оксида железа при 450 °С

3.4. Теоретическое моделирование процессов восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов

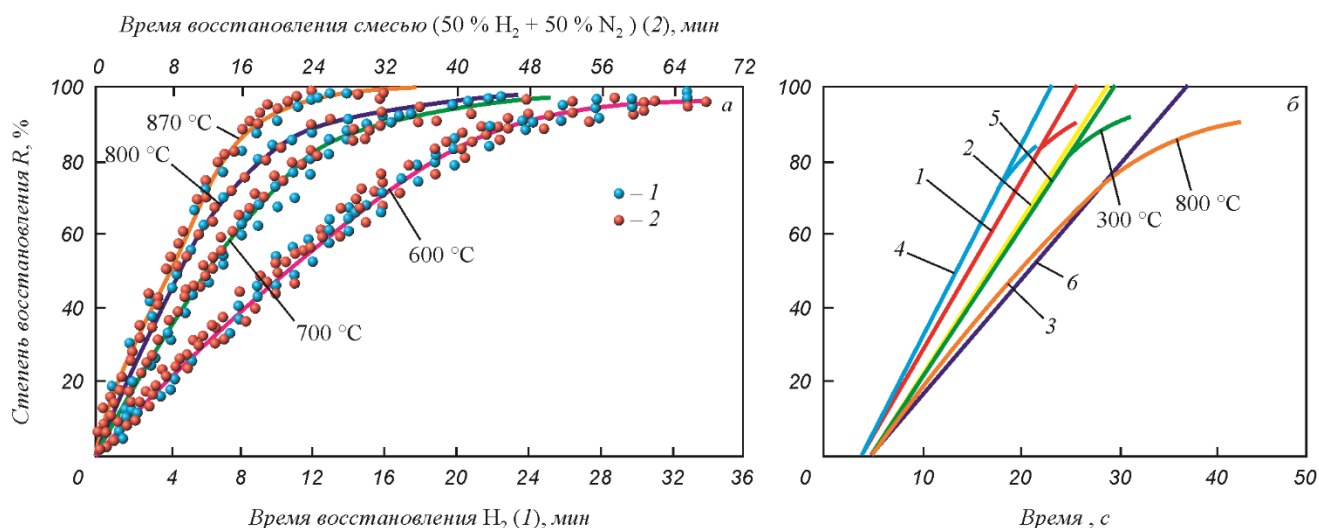
На основании полученных экспериментальных данных была предпринята попытка построения модели для процессов восстановления наноразмерных оксидов металлов водородом. Для этого рассмотрена специфика кинетических характеристик восстановления наноразмерных оксидов, предложена модель водородного восстановления частиц с учетом наноразмерного состояния; проведено сопоставление рассчитанных по разработанной модели кривых с экспериментальными данными.

3.4.1. Механизм восстановления водородом наночастиц оксидов

Уменьшение размера частиц в теории должно приводить к увеличению скорости любой реакции, происходящей на межфазной границе, так как увеличивается величина удельной поверхности и в результате – доля атомов или молекул, находящихся в энергетически более выгодных позициях для взаимодействия. Действительно, при переходе от частиц миллиметрового размера к микронным образцам это предположение работает.

Например, на рисунке 3.31 приведены результаты, опубликованные в работе [183] по восстановлению водородом оксидов железа различной крупности и при различных температурах. Из 3.31, *а* видно, что для полного восстановления частиц вюстита со средним диаметром около 1 мм необходимо более 30 мин при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из рисунка 3.31 *б* видно, что восстановление частиц магнетита микронного размера (72 и 154 мкм) протекает за 30 – 40 с при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Рассмотрим механизм восстановления водородом наноразмерных частиц Fe_3O_4 в тонком слое, размещенном на плоских тарелках в вертикально расположенном реакторе. При расчете берутся входные данные, использованные при проведении реального эксперимента: масса оксида равна 1,67 г, толщина слоя порошка на тарелке – 0,5 мм, средний диаметр частиц порошка – 60 нм, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, газ-восстановитель подается сверху.



а – окатыши из вюстита диаметром 3 – 5 мм; *б* – частицы руды (1 – 72 мкм, 1000 °C; 2 – 72 мкм, 900 °C; 3 – 72 мкм, 800 °C; 4 – 103 мкм, 1100 °C; 5 – 154 мкм, 900 °C; 6 – 154 мкм, 800 °C)

Рисунок 3.31 – Зависимость степени восстановления частиц водородом от времени при различных температурах

Водород проникает в слой порошка на некоторую глубину (реакционный слой). Скорость убыли кислорода (из оксида) в данном слое составит

$$-\frac{dG(\tau)}{d\tau} = KS(\tau)(P_{\text{H}_2}^0 - P_{\text{H}_2}^*), \quad (3.3)$$

где $G(\tau)$ – масса непрореагировавшего оксида на момент времени τ ; $S(\tau)$ – величина удельной поверхности оксида; K – константа скорости; $P_{\text{H}_2}^0$, $P_{\text{H}_2}^*$ – начальное и равновесное парциальное давление водорода соответственно.

Связь $G(\tau)$ с радиусом $r(\tau)$ частицы определяется как

$$G(\tau) = \frac{4}{3} \pi r^3(\tau) m d_0, \quad (3.4)$$

где m – число частиц, принимающих участие в процессе в момент времени τ ; d_0 – содержание кислорода в оксиде.

Если не учитывать влияние молекулярной диффузии газа по внутренним порам в агрегатах и агломератах частиц на механизм реакции (так как слой порошка тонкий и водород может реагировать по всей глубине слоя), то, согласно [275; 276] скорость процесса составит $2 \cdot 10^{-4}$ см/с, а время восстановления оксида – 0,015 с. В то же время, при проведении реального эксперимента выяснилось, что время полного восстановления оксида составляет десятки минут.

Если диффузия является лимитирующей стадией, в случае, когда удаление кислорода из оксида протекает с большей скоростью, на внутренней поверхности слоя устанавливается состояние, близкое к равновесному между газообразным водородом, оксидом и восстановленным металлом. Для расчёта скорости реакции восстановления в диффузионной области можно использовать уравнение, приведенное в работе [275]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3D^p (C_{\text{H}_2}^0 - C_{\text{H}_2}^*)}{r_0^2 d_0 [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]}, \quad (3.5)$$

где D^p – коэффициент диффузии в порах; $C_{\text{H}_2}^0$ и $C_{\text{H}_2}^*$ – начальная и равновесная концентрация водорода соответственно; α – степень превращения; r_0 – наружный радиус частицы.

Для расчета радиуса частиц оксида используется уравнение

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{D^p K (P_{\text{H}_2}^0 - P_{\text{H}_2}^*)}{d_0 \left[D^p + KRT \left(r - \frac{r^2}{r_0} \right) \right]}. \quad (3.6)$$

Если провести расчет по данным уравнениям с использованием констант, приведенных в работах [275; 277–279], то можно получить данные, схожие с результатами, полученными в кинетической области контроля: время, требующееся для полного восстановления металла из оксида, составляет десятые и сотые доли секунды, что также не согласуется с экспериментальными данными.

Выше были рассмотрены закономерности восстановления для случаев, когда диффузия газа-восстановителя к реакционной поверхности или реакция на межфазовой границе являются наиболее медленными и, следовательно, лимитирующими стадиями процесса восстановления. Однако обе эти стадии могут проходить с сопоставимыми скоростями и оказывать равноценное влияние на суммарную скорость восстановления.

Влияние обоих процессов на кинетику восстановления изменяется во времени, поскольку возрастает степень восстановления и может изменяться толщина диффузионного слоя. В этом случае для определения скорости реакции можно использовать уравнение, приведенное авторами в работах [275; 280]:

$$\frac{k_1}{r_0 d_0} (P_{H_2}^0 - P_{H_2}^*) \tau = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right] + \frac{\alpha T k_1 r_0}{D^p} \left[\frac{1}{2} - \frac{\alpha}{3} - \frac{(1 - \alpha)^{2/3}}{2} \right], \quad (3.7)$$

где k_1 – константа скорости реакции, г/(см²·с·ат); τ – время, с; α – степень восстановления; T – температура, К; D^p – коэффициент диффузии, см²/с.

Расчет по уравнению (3.7) дает результаты, аналогичные тем, которые были получены для диффузионного и кинетического контроля. Например, для восстановления 90 % наночастиц ($d = 60$ нм) оксида необходимо около 0,1 с.

Как показано в разделах 3.1 и 3.2 диссертации, время, необходимое для восстановления наночастиц оксидов железа, кобальта и никеля, составляет десятки минут. Переход к наноразмерному состоянию требует индивидуальной модели для описания механизмов восстановления металлов из оксидов.

3.4.2. Модель водородного восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов

Применять для расчётов кинетики восстановления наночастиц оксидов уравнения, которые используются для описания процессов в массивных материалах, не представляется возможным. Время, требующееся для восстановления металлов из оксидов, определенное по этим уравнениям, составляет доли секунды, что не соответствует реальным

экспериментальным данным, отличающимся от теоретических значений на несколько порядков.

При построении модели необходимо учитывать ряд структурных и морфологических характеристик твердого вещества, находящегося в наноразмерном состоянии, отличающего его от массивного материала:

- большая величина удельной поверхности и, как следствие, поверхностных атомов, находящихся в энергетически более выгодных для взаимодействия позициях [281];
- образование агломератов и/или агрегатов, которые представляют собой совокупность наночастиц, не связанных между собой внутримолекулярными связями, что обуславливает возникновение пор разного диаметра и морфологии.

На рисунке 3.32 представлены ПЭМ-изображения частиц наноксидов никеля, кобальта и железа. Видно, что в структуре наночастиц присутствуют различные виды микропор, размер которых составляет от единиц до десятков нм. Также очевидно присутствие межчастичных микро- и макропор в агломератах наночастиц оксидов.

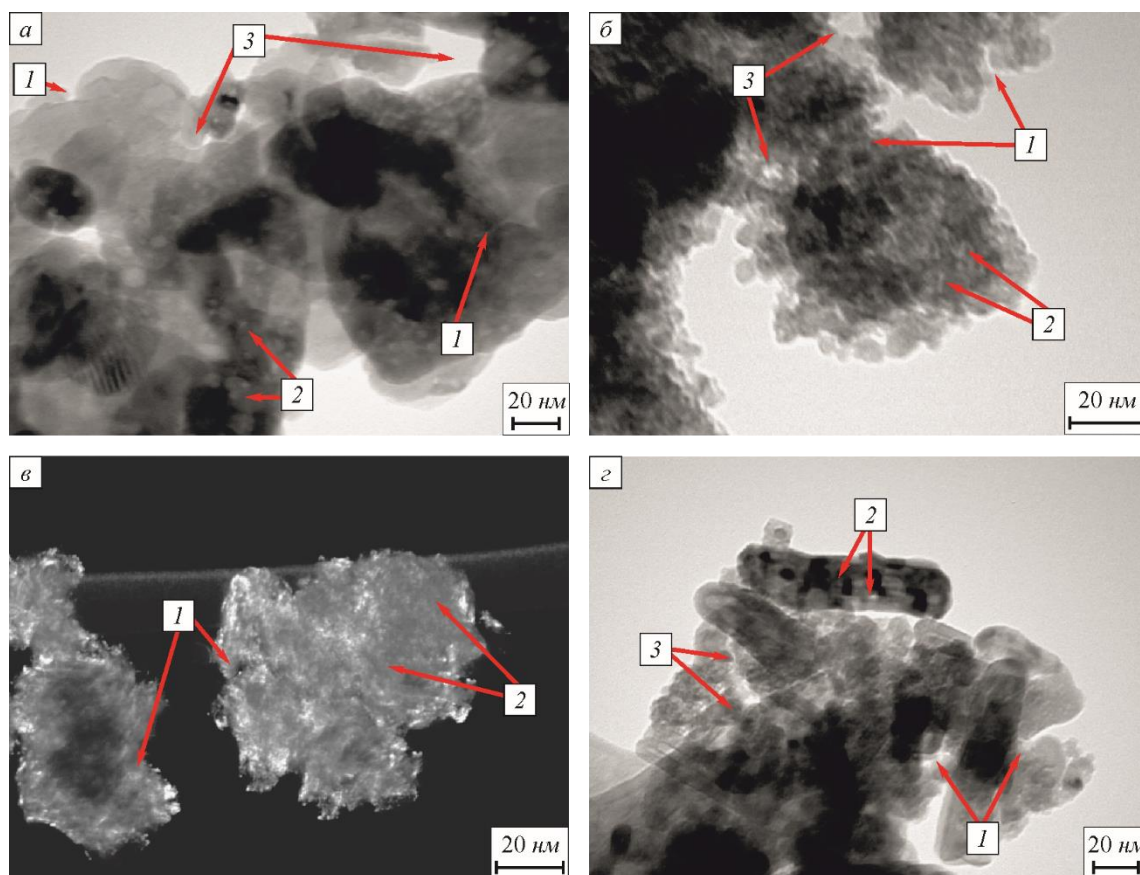
Скорость реакции восстановления наночастиц оксидов металлов определяется скоростью химической реакции и скоростью переноса атомов водорода из газовой фазы к поверхности оксида. При этом диаметр пор в таких материалах сопоставим с длиной свободного пробега молекул H_2 , что обуславливает изменение характера диффузии водорода: на поверхности наночастиц образуется пограничный ламинарный слой.

Кроме того, следует учитывать образование микротрещин из-за разницы удельных плотностей образованного металла и исходного оксида.

Восстановление наноразмерных частиц оксидов металлов включает следующие процессы, часть которых может проходить одновременно с другими при поступлении водорода в зону реакции [282]:

Первая стадия – при вдувании водорода в реактор вокруг агрегатов частиц и самих наночастиц образуется пограничный ламинарный 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:





а – Fe_2O_3 ; *б* – Fe_3O_4 ; *в* – NiO ; *г* – Co_3O_4

1 – открытые поры; 2 – межчастичные поры; 3 – межагрегатные поры

Рисунок 3.32 – ПЭМ-изображения наночастиц

Вторая стадия – образование тонкого ламинарного пограничного слоя смеси ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) вокруг всех частиц, в том числе и в агрегатах. Учитывая высокую скорость реакции на первой стадии, в тонком ламинарном слое устанавливается равновесие данной реакции с константой равновесия:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}. \quad (3.9)$$

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 нанопорам в основной поток газа-восстановителя.

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

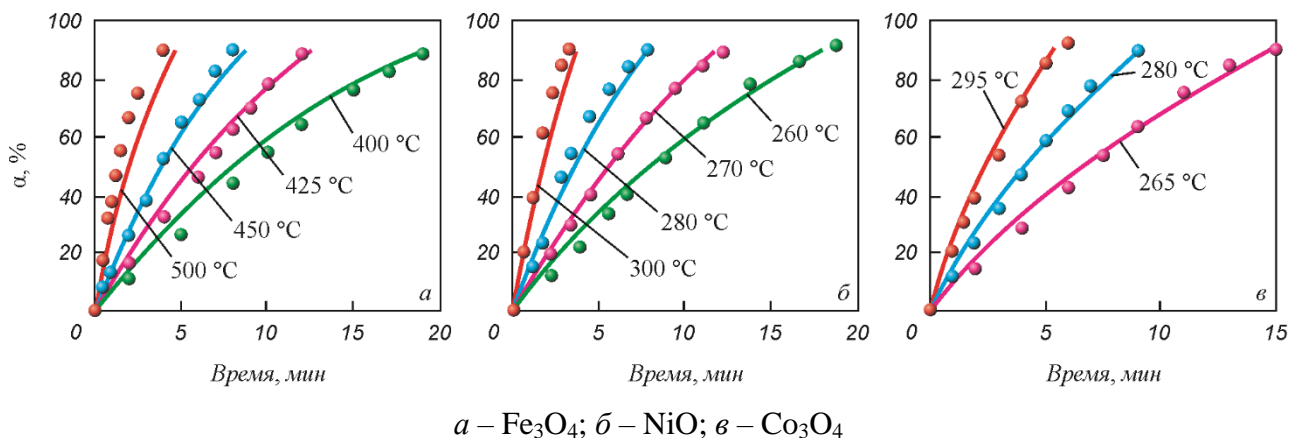


Рисунок 3.33 – Сопоставления расчетных (символы) и экспериментальных степеней превращения металлов из оксидов

Таким образом, основной особенностью восстановления наночастиц оксидов до металлов является наличие ламинарного слоя, в том числе в агломератах и порах. Характер диффузии в порах разного диаметра и через ламинарный слой также отличается. В частности, очевидно, что в таких системах имеют место как молекулярная, так и кнудсеновская диффузия. Разница между коэффициентами молекулярной и кнудсеновской диффузии может достигать одного или двух порядков. Помимо этого, поверхность оксида находится в контакте не с чистым водородом, а с газовой смесью, соответствующей равновесию в реакции (3.8), и реакция восстановления оксидов металлов протекает за счет диффузии водорода через пограничный ламинарный слой.

Это далеко не полный перечень факторов, влияющих на кинетику восстановления, так как учет в кинетических уравнениях всех упомянутых процессов невозможен. Например, необходимо было бы учитывать влияние извилистости пор, а также роль непроточных каналов.

Для изучаемых реакций радиус наночастицы перестает играть такую роль, как для микронных частиц, и наиболее важным фактором, который необходимо учитывать при описании кинетики процесса, становится удельная поверхность.

Возможным подходом при описании механизмов восстановления металлов из наноразмерных оксидов в тонких слоях является расчёт усредненных констант скорости и коэффициентов диффузии из экспериментальных данных:

$$V = K \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) S (P_{H_2O}^0 - P_{H_2}^*), \quad (3.10)$$

где K – эффективная константа скорости, $г/(см^2 \cdot с \cdot ат)$; E – величина кажущейся энергии активации, $Дж/моль$; S – величина удельной поверхности оксида, $см^2/г$.

На основе уравнения (3.10), с учетом поправочного коэффициента k^* , можно построить эмпирическое выражение для определения степени восстановления при заданном времени процесса:

$$\alpha(1 + k^* \alpha)^2 = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) KS (P_{H_2O}^0 - P_{H_2}^*) \tau. \quad (3.11)$$

Величина K^* определяется эмпирически по результатам установочного эксперимента.

Из полученных данных можно рассчитывать значения лабиринтного фактора и пористости.

На рисунке 3.33 приведено сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) по уравнению (3.11) кинетических кривых для реакций восстановления металлов из наноразмерных оксидов кобальта, никеля и железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана. Очевидно, что наблюдается удовлетворительная сходимость между экспериментальными и теоретическими данными.

Уравнение (3.11) дает возможность рассчитать время восстановления металлов из наноразмерных оксидов водородом в тонких слоях, где влияние молекулярной диффузии газа по межагломератным макропорам практически отсутствует.

Для увеличения скорости восстановления металлов из наноразмерных оксидов необходимо конструирование реакторов, принципиально отличающихся от тех, которые применяют для частиц микронного размера. Цель заключается в том, чтобы уменьшить влияние пограничного ламинарного слоя и обеспечить размер реакционной зоны, наиболее близкий к размерам частиц.

Использование ЭМО частиц позволяет частично удалить ламинарный пограничный слой с поверхности, благодаря чему скорость восстановления увеличивается. При этом ЭМО не устраняет сопротивление кнудсеновской диффузии. В связи с этим можно предложить создание слоя наноразмерного оксида металла с минимально-возможной толщиной, чтобы можно было пренебречь величиной молекулярной диффузии в порах малого диаметра.

Выводы по главе

На основании анализа кинетических закономерностей процессов дегидратации и восстановления исходных гидроксидов группы железа в условиях линейного нагрева определены оптимальные температурно-временные условия проведения процесса металлизации в атмосфере водорода. Получены и установлены свойства укрупненных партий оксидных НП железа, никеля и кобальта для проведения экспериментов по кинетике восстановления в различных условиях.

Разработана установка с вертикальной печью, позволяющая получать нанопорошки металлов из оксидов и гидроксидов восстановлением водородом. На примере наноразмерного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ установлен возможный путь оптимизации условий синтеза нанопорошков металлов (небольшой разброс по размерам готового порошка, размер частиц 100 нм и менее, увеличение скорости процесса): установлена высота слоя порошка, которая не влияет на скорость процесса. Для оксида железа она составила 1 мм и меньше. Следует отметить, что недостатком предложенного подхода является необходимость остановки процесса для удаления образующегося металла и пополнения объема исходного порошка.

С целью установления возможности увеличения скорости процесса и управления морфологией продукта было проведено исследование кинетических закономерностей процессов восстановления железа, кобальта и никеля в условиях энергомеханической обработки и при воздействии магнитного поля. Показано, что применение ЭМП приводит к незначительному снижению скорости процесса, но позволяет получать более дисперсные частицы металла. Использование ЭМО дает возможность в 3–5 раз ускорить процесс восстановления, однако в результате образуются крупные плотные агрегаты частиц.

Впервые построена теоретическая модель механизма и кинетики процессов восстановления наноразмерных оксидов металлов. Показано, что наблюдается приемлемая сходимость между рассчитанными по разработанной модели и экспериментальными значениями времени восстановления порошков наноксидов. Модель дает возможность рассчитать время восстановления металлов из наноразмерных оксидов водородом в тонких слоях, где влияние молекулярной диффузии газа по межагломератным макропорам практически отсутствует.

4. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И ЖЕЛЕЗА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Переработка отходов, материалов отвалов и сырья сложного состава с целью получения нанопорошков металлов является нетривиальной задачей, так как требуется максимально эффективным способом удалить нецелевые химические соединения и наиболее полно выделить целевой компонент, причем в его высокодисперсном состоянии. При этом набор примесей в исходных материалах и их количество варьируются в широких пределах, что вызывает необходимость разработки отдельной методики для каждого объекта.

Для получения нанопорошков металлов использовали вольфрамсодержащие отходы, образующиеся при заточке твердого инструмента, и отвалы автоклавного процесса ТГОК, молибденсодержащие отработанные алюмокобальтмолибденовые катализаторы гидроочистки нефтепродуктов. Также были использованы руда и железорудный концентрат индийского месторождения, в составе которых присутствуют компоненты, затрудняющие переработку традиционным способом, и отходы металлургического производства Республики Казахстан – железная окалина.

Введение в оборот рассматриваемого сырья с учетом высокой стоимости на рынке конечного продукта – нанопорошков металлов – позволит в будущем сделать рентабельным процесс его переработки, улучшить экологические показатели и создать дополнительные рабочие места в районах его локализации.

4.1. Разработка технологии получения нанопорошков вольфрама из отходов от заточки твердосплавных инструментов

В качестве исходных материалов использовали образцы пыли, образовавшейся в процессе заточки твердосплавных инструментов [283; 284]. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) приведены в таблице 4.1. Основным компонентом пыли является вольфрам, также присутствует достаточное количество кобальта и железа. Следует отметить, что в образцах присутствует кремний, содержание которого трудно определить ввиду его низкой молекулярной массы.

Таблица 4.1 – Результаты элементного анализа методом РФА

Элемент	Ca	Co	Fe	Ti	W	Cr	Ni
Содержание, % (по массе).	1,8	6,3	6,6	1,2	83,2	0,1	0,8

Микрофотография и рентгенограмма, типичные для исходного материала, представлены на рисунке 4.1.

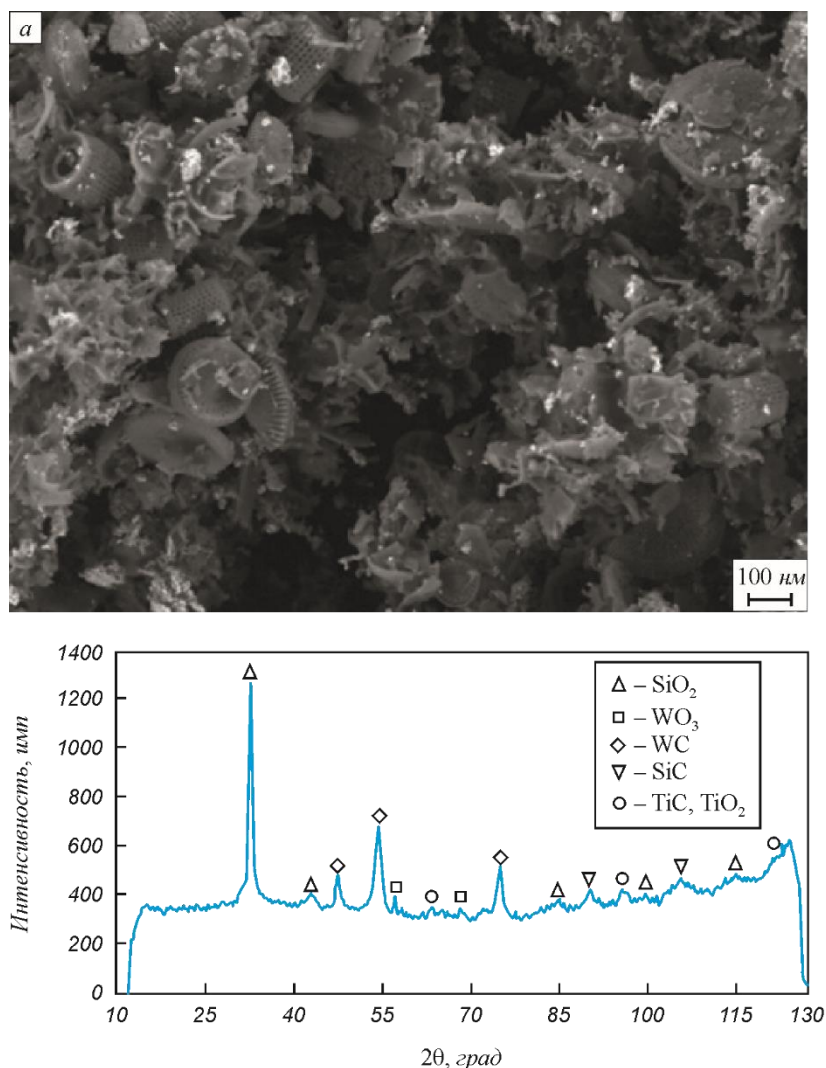
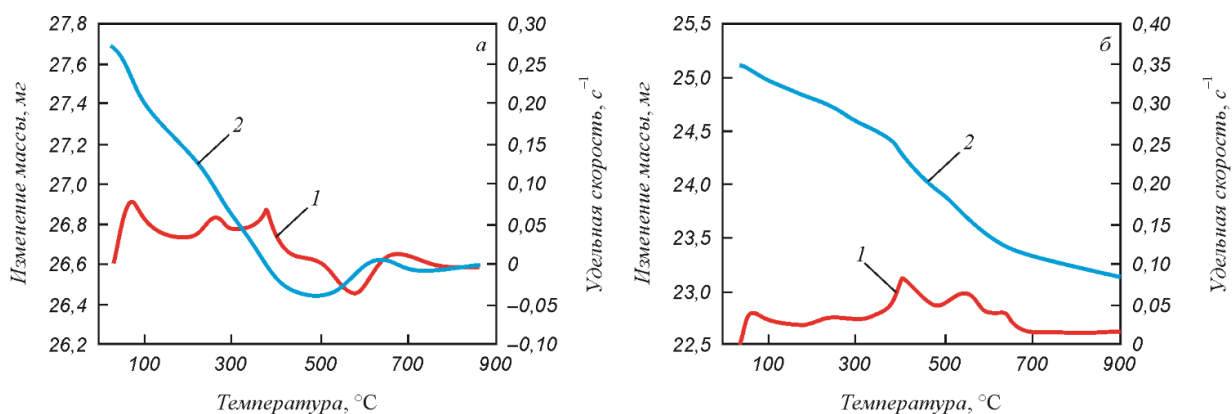


Рисунок 4.1 – Микрофотография (а) и рентгенограмма (б) исходного образца пыли от заточки

В пыли имеются сетчатые трубчатые образования с отверстиями диаметром приблизительно 1 мкм, также есть грибоподобные образования различных размеров (рисунок 4.1 а). Методом рентгенофазового анализа установлено, что входящие в состав пыли элементы образуют карбиды (WC, SiC, TiC) и оксиды (WO₃, SiO₂), в то время как оксидные или гидроксидные фазы железа, кобальта, хрома и никеля не обнаружены (рисунок 4.1 б).

На рисунке 4.2 представлены результаты термогравиметрических исследований процессов нагрева исходных образцов пыли на воздухе (рисунок 4.2 а) и в токе водорода (рисунок 4.2 б).



1 – удельная скорость, с⁻¹; 2 – относительное изменение массы, мг

Рисунок 4.2 – Результаты термогравиметрических исследований процессов нагрева исходных образцов пыли на воздухе (а) и в токе водорода (б)

Из анализа термогравиметрических кривых прокаливания образцов пыли на воздухе (рисунок 4.2 а) видно, что процесс протекает в несколько этапов. Расчеты позволяют предположить, что в интервале температур от 20 до 150 °С происходит удаление адсорбированной воды в количестве около 2 %. Процесс несколько затруднен из-за наличия в составе образцов оксида кремния SiO₂. На следующих этапах в интервале температур 120–400 °С удаляется структурная влага из гидроксидов железа и никеля. При температурах выше 520 °С протекают процессы взаимодействия карбидов (WC, SiC, TiC) с кислородом.

На основании термогравиметрических исследований были выбраны режимы процесса окислительного отжига в изотермических условиях. Процесс проводился в трубчатой печи в атмосфере воздуха при температуре 800 °С, время выдержки составляло 1 ч. Рентгенограмма полученных образцов приведена на рисунке 4.3. Карбидных фаз не обнаружено, из чего следует, что вольфрам полностью перешел из карбидной фазы в оксидную.

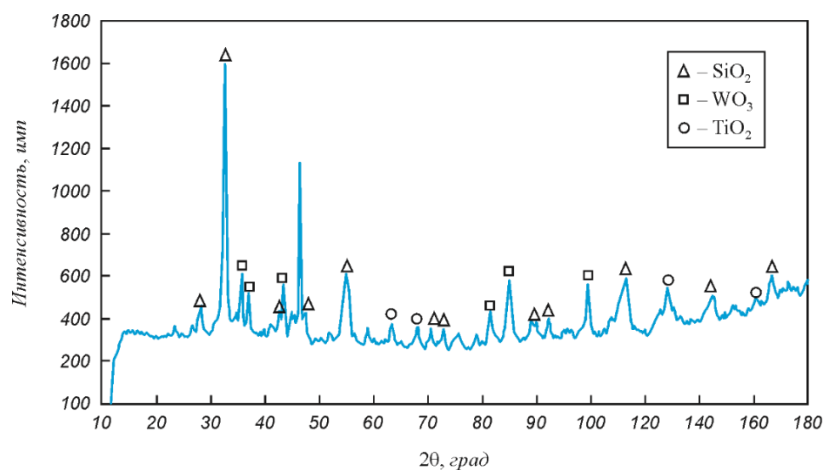


Рисунок 4.3 – Результаты рентгенофазового анализа образцов, прокаленных при 800 °С

Анализ кривых процесса нагрева исходных образцов в токе водорода (рисунок 4.2 б) показывает, что процесс удаления адсорбированной и структурной влаги протекает в области температур 20–200 °С. На следующем этапе в интервале температур 200–350 °С происходит восстановление оксидов никеля. Восстановление оксидов железа имеет место при температурах 350–500 °С и протекает в два этапа. На первом этапе осуществляется восстановление оксида железа Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , на втором происходит восстановление оксида железа Fe_3O_4 до железа. Пики на термограммах при температурах выше 500 °С соответствуют процессам восстановления оксидов вольфрама. Расчетное значение содержания вольфрама составляет 12 %.

С целью определения полноты перехода оксидных составляющих в чистый металл проводилось восстановление прокаленных образцов. На рентгенограммах восстановленных образцов фазы чистых металлов не обнаружены. Имеются пики, относящиеся к фазам $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ и $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, которые являются следствием протекания реакции взаимодействия восстановленного металла с карбидом вольфрама.

С целью экспериментальной оценки возможности перевода вольфрама в виде обработанной пыли в раствор были проведены исследования по восстановлению в токе водорода при температуре 700 °С (температура выбрана по результатам термогравиметрического анализа, рисунок 4.2) в течение 1 ч в трубчатой печи. Затем проводили процесс растворения восстановленных образцов в 10 %-ной соляной кислоте. Далее осуществляли фильтрацию раствора, который затем разделяли на две части. Из первой части удаляли воду выпариванием, из второй путем добавления 10 % NaOH проводили осаждение. В результате проведенной оценки выявлено, что выход вольфрама в раствор составил 0,6 %, что связано с образованием нерастворимых соединений $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ и $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ в ходе водородного восстановления (рисунок 4.4).

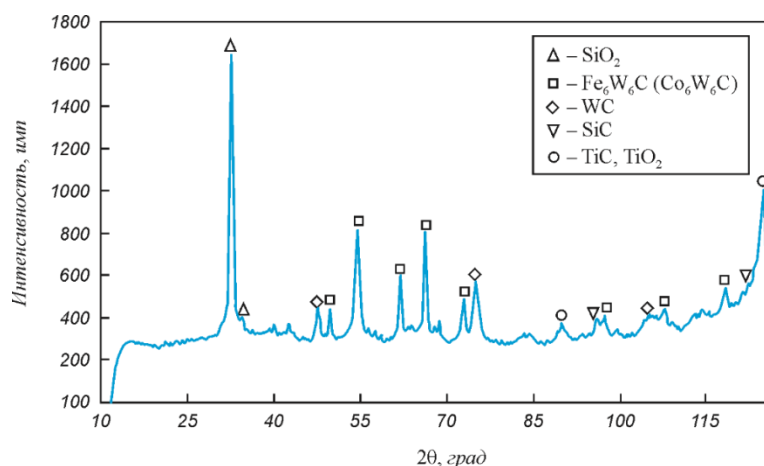


Рисунок 4.4 – Результаты рентгенофазового анализа восстановленных образцов

Таким образом, установлено, что данный способ является неэффективным. Кроме того, он не может быть применен для обогащения исходных материалов.

Известно [285], что распространенным способом перевода вольфрама в раствор является спекание с содой с целью получения шеелита, растворимого в воде.

С целью разработки способа перевода вольфрама в раствор исследовали термодинамику возможных реакций, в частности, проходящих при окислении и спекании с содой в присутствии минерализаторов. Использовали данные работ [286–288] и термодинамической базы данных HSC.

В таблице 4.2 приведены результаты термодинамических расчетов для реакций с кислородом, а также представлены термодинамические характеристики реакций при спекании материала отвала с содой.

Таблица 4.2 – Результаты термодинамических расчетов для реакций с кислородом O_2 и реакций при спекании

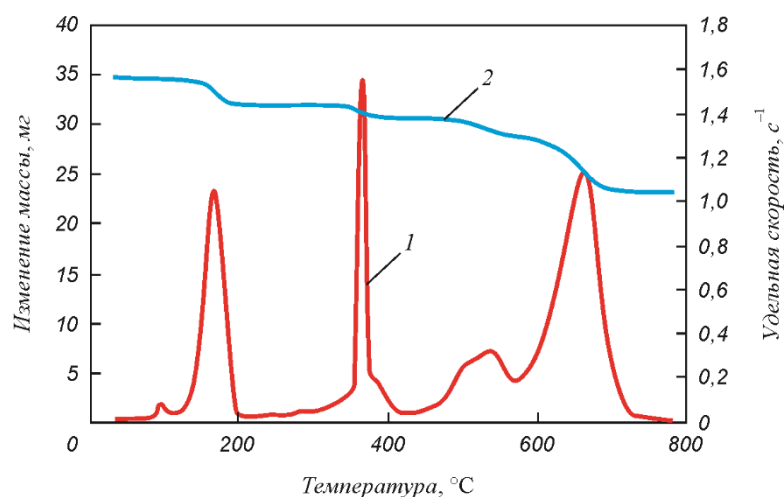
№	Реакция	ΔG^0 , Дж/моль	ΔT , °C
1	$W + 3/2 O_{2(ТВ)} = WO_{3(ТВ)}$	$\Delta G^0 = -837\,821 + 245,35T$	500–1572
2	$C_{(ТВ)} + 1/2 O_2 = CO$	$\Delta G^0 = -110\,560 - 89,875T$	500–2000
3	$WC + 2O_2 = WO_3 + CO$	$\Delta G^0 = -68\,273 - 94,825T$	> 550
4	$Na_2CO_{3(ТВ)} = Na_2O + CO_2$	$\Delta G^0 = -297\,263 + 118,28T$	25–850
5	$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$	$\Delta G^0 = -1\,131\,000 + 136,4T$	> 500
6	$WC + Na_2O + 2O_2 = Na_2WO_4 + CO_2$	$\Delta G^0 = -641\,500 + 134,75T$	500–900
7	$WO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2$	$\Delta G^0 = -11\,195 - 151,09T$	800–900
8	$WC + 2H_2O = W + 2H_2 + CO_2$	$\Delta G^0 = 100\,375 - 232,70T$	> 430
9	$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CaCO_3$	$\Delta G^0 = -6688 + 11,16T$	700–1000
10	$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CaO + CO_2$	$\Delta G^0 = 186\,428 - 148,93T$	700–1000
Примечание. ΔG^0 – изменение свободной энергии Гиббса; ΔT – температурный интервал протекания реакции.			

Из анализа таблицы 4.2 следует, что для реакций (1–8) значения ΔG^0 отрицательны. Вследствие этого рассмотренные реакции термодинамически возможны в требуемом интервале температур.

Для реакций (9) и (10) (таблица 4.2) изменение свободной энергии Гиббса ΔG^0 имеет положительное значение в интервале температур 700–1000 °C. В связи с этим образующемуся в процессе спекания свободному оксиду кальция CaO термодинамически выгодно вступать во взаимодействие с Na_2WO_4 и образовывать вторичный шеелит. Для предотвращения данного

процесса в систему вводят минерализаторы, предназначенные для связывания свободного оксида кальция CaO . В работе в качестве минерализатора использовалась натриевая селитра.

С целью исследования процессов, проходящих при спекании пыли с содой в атмосфере воздуха, были проведены ТГ-исследования, результаты которых представлены на рисунке 4.5.



1 – удельная скорость, с^{-1} ; 2 – относительное изменение массы, мг

Рисунок 4.5 – Результаты термогравиметрических исследований процессов спекания шихты (пыль + Na_2CO_3 + NaNO_3) в токе воздуха

На основании приведенных данных можно предположить, что образовавшийся в ходе взаимодействия карбида с кислородом оксид вольфрама (реакция (3), таблица 4.2) взаимодействует с Na_2O , образовавшимся в ходе реакции (4) (таблица 4.2); это приводит к образованию вольфрамата натрия Na_2WO_4 (реакция (6), таблица 4.2).

Проведенные эксперименты показали, что переход оксида вольфрама в вольфрамат натрия в ходе спекания не является полным. При спекании реакция перехода карбида вольфрама в оксид затруднена вследствие наличия в газовой фазе углекислого газа CO_2 , что смещает равновесие реакции (6) (таблица 4.2) в сторону образования карбида вольфрама. Таким образом, для интенсификации реакции окисления вольфрама необходимо повысить кислородный потенциал газовой фазы. Эффективным способом повышения кислородного потенциала является введение в систему паров воды.

Состав шихты рассчитывали на основе данных приведенного ранее элементного анализа. В состав шихты входит вольфрамсодержащая пыль, Na_2CO_3 и NaNO_3 в соотношении 1:0,3:0,4. Процесс осуществлялся в токе паров воды в течение 1 ч.

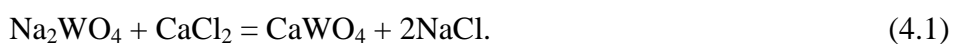
Из анализа ТГ-данных (рисунок 4.5) следует, что оптимальная температура проведения процесса составляет 654 °С. Однако экспериментально показано, что наибольший выход вольфрама в раствор происходит при спекании с содой при температуре 870 °С.

Также было установлено, что переход вольфрама в раствор составляет в среднем 87 % при спекании в токе паров воды и 80 %, если процесс проводится на воздухе.

Таким образом установлено, что процесс целесообразнее проводить с избытком соды (3:1) с добавлением минерализатора NaNO_3 в парах воды при температуре 870 °С.

Полученный спек растворяли в нагретой дистиллированной воде при постоянной температуре 90 °С и перемешивании в течение 40 мин. После этого нерастворившийся осадок отфильтровывали.

Осаждение шеелита (CaWO_4) осуществлялось 40 %-ным раствором CaCl_2 по реакции:



В ходе осаждения значение pH поддерживалось на уровне 9,5. Полученный осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой в центрифуге.

Получение вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) из вольфрамата кальция протекает по реакции:



Процесс проводился при температуре 90 °С и постоянном перемешивании в течение 2 ч. По окончании процесса осуществляли процессы фильтрования, промывки дистиллированной водой и сушки полученного образца при температуре 60 °С.

На рисунке 4.6 представлены микрофотография и рентгенограмма полученной вольфрамовой кислоты.

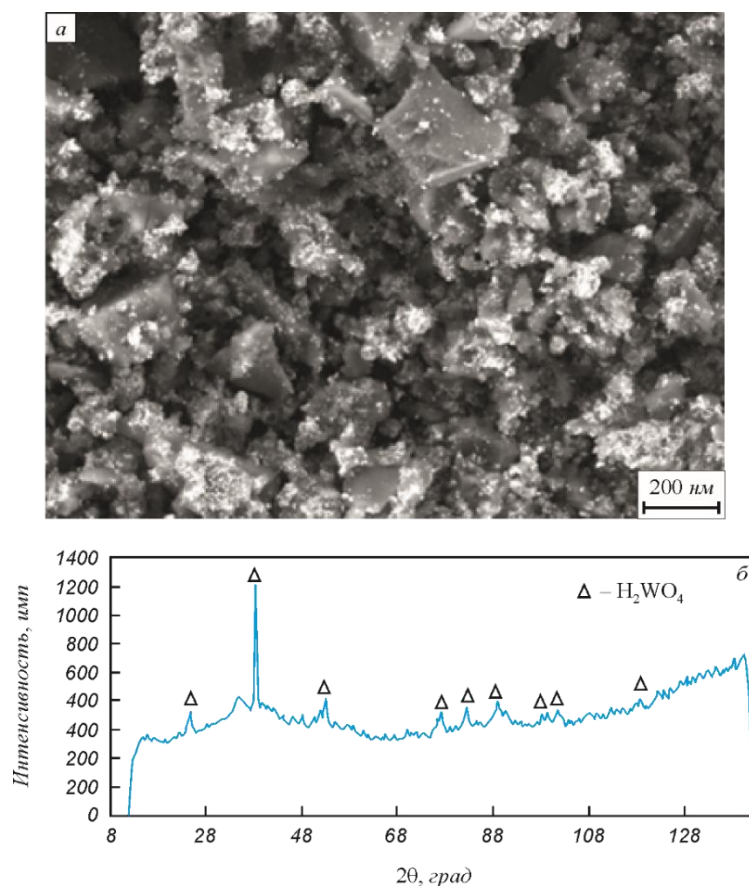


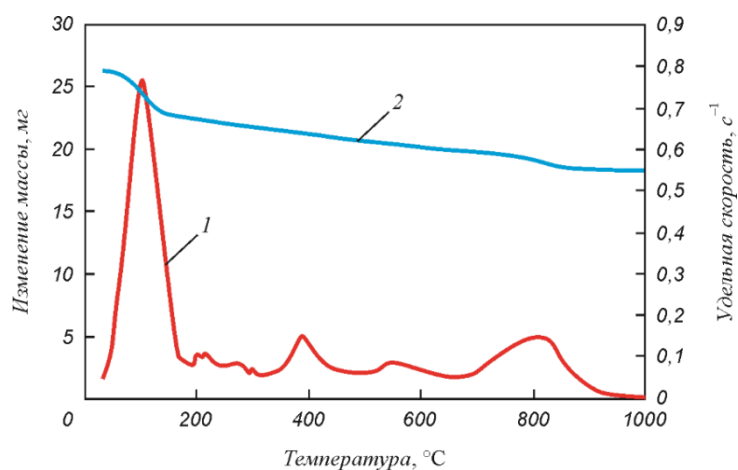
Рисунок 4.6 – Микрофотография СЭМ (а) и рентгенограмма (б) вольфрамовой кислоты H_2WO_4

На рисунке 4.6 а видны агломерированные частицы размеров микрометрового диапазона, которые в свою очередь состоят из наноразмерных частиц со средним размером около 6 нм. Это объясняется тем, что при разных скоростях сливания нагретого раствора в соляную кислоту образуется разное количество центров кристаллизации. Удельная поверхность ($S_{уд}$) H_2WO_4 , полученной из пыли твердосплавных инструментов, составила $156 \text{ м}^2/\text{г}$.

Нанопорошки вольфрама были получены путем восстановления H_2WO_4 в атмосфере водорода. Предварительно были проведены термогравиметрические исследования процессов, протекающих при восстановлении. Результаты представлены на рисунке 4.7.

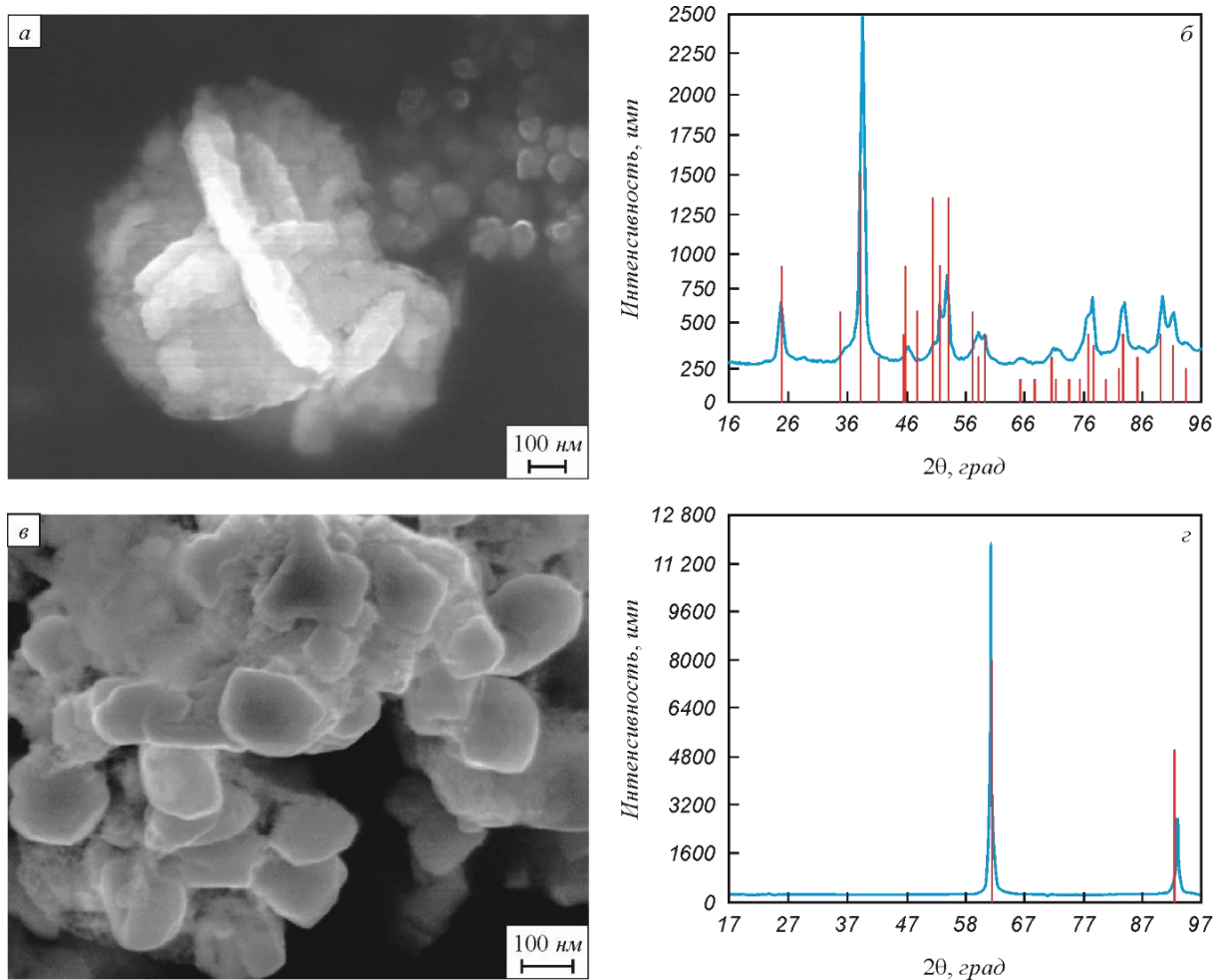
Выбор оптимальной температуры восстановления H_2WO_4 осуществляли в соответствии с литературными и опытными ТГ-данными. Установлено, что полное восстановление H_2WO_4 достигается при температуре более 700°C . Энергия активации процесса восстановления H_2WO_4 составила 108 кДж/моль . В связи с этим восстановление H_2WO_4 осуществлялась в токе водорода при температуре 740°C в трубчатой печи в течение 1 ч.

На рисунке 4.8 представлены типичные микрофотографии и рентгенограммы полученных продуктов – нанопорошков оксида вольфрама WO_3 и металлического вольфрама.



1 – удельная скорость, с^{-1} ; 2 – относительное изменение массы, мг

Рисунок 4.7 – Результаты термогравиметрических исследований процессов восстановления H_2WO_4 в токе водорода



а, б – оксид вольфрама WO_3 ; в, г – металлический вольфрам

Рисунок 4.8 – Микрофотографии (а, в) и рентгенограммы (б, г) полученных продуктов

На рисунке 4.8 *а* представлена микрофотография оксида вольфрама WO_3 , полученного путем прокаливания вольфрамовой кислоты при температуре 600 °С. В образце имеются плотные агрегированные частицы, состоящие из более мелких размером около десятка нанометров. Кроме того, видны скопления неагрегированных частиц, размер которых является гетерогенным и находится в пределах 50–100 нм.

Результаты электронной микроскопии (рисунок 4.8 *б*) позволяют сделать вывод, что в образце вольфрама, полученном путем восстановления вольфрамовой кислоты при температуре 740 °С, имеются агрегаты микрометрового размера, состоящие из наноразмерных частиц округлой формы, размер которых достигает 70–80 нм.

На рентгенограммах полученных продуктов (рисунок 4.8 *в, г*) имеются исключительно пики, соответствующие оксиду вольфрама и вольфраму.

Таблица 4.3 – Результаты анализа удельной поверхности

Образец	T , °С	τ , мин	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм
H_2WO_4	90	120	156	6
WO_3	600	90	8,7	94
W	740	90	4,3	72

Как видно из таблицы 4.3, размер частиц всех образцов находится в нанометровом диапазоне, частицы обладают большой удельной поверхностью.

Общая принципиальная схема получения нанопорошка вольфрама

Разработанная технологическая схема получения нанопорошка вольфрама из пыли твердосплавных инструментов представлена на рисунке 4.9.

На первой стадии проводят подготовку шихты из вольфрамсодержащей пыли, Na_2CO_3 и $NaNO_3$ в соотношении 1:0,3:0,4. Далее проводят спекание в токе паров воды при температуре 870 °С в течение 1 ч.

После выщелачивания при температуре 90 °С раствор фильтруют, проводят осаждение искусственного шеелита $CaWO_4$ 40 %-ным раствором $CaCl_2$ при pH = 9,5. Нерастворившийся осадок сушат и возвращают на участок подготовки шихты. Полученную пульпу нагревают до 90 °С и вливают 10 %-ный раствор HCl в двукратном избытке. Систему выдерживают в течение двух часов до полного перехода шеелита в вольфрамовую кислоту. Далее при комнатной температуре осадок отмывают дистиллированной водой в центрифуге до полной отмывки от ионов. Сушку проводят при температуре 60 °С.

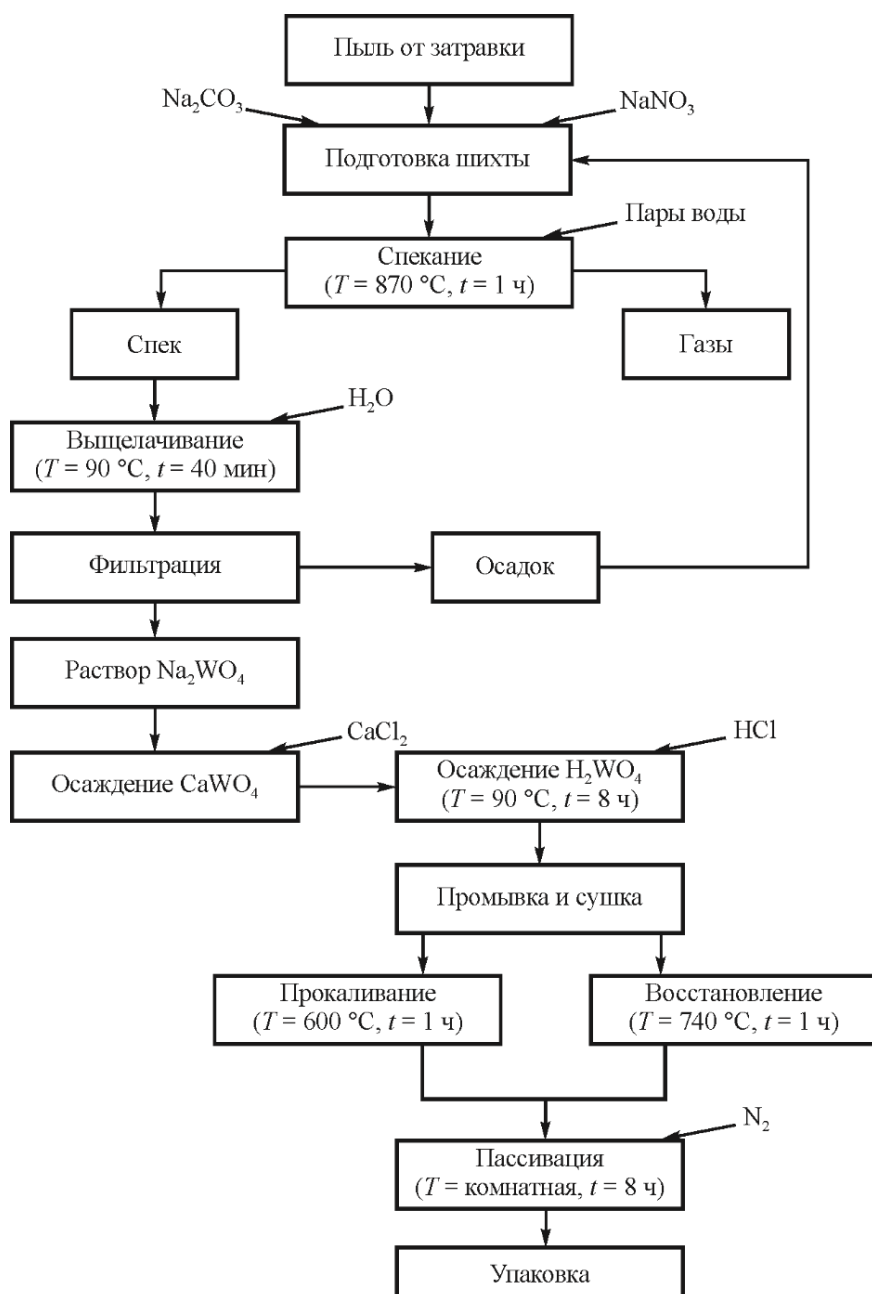


Рисунок 4.9 – Принципиальная схема получения нанопорошка вольфрама

Полученная кислота является прекурсором для получения оксида вольфрама прокаливанием при температуре 600 °C и вольфрама путем металлизации в токе водорода при температуре 740 °C. Металлизацией называют проведение процесса разложения и восстановления вольфрамовой кислоты.

Нанопорошки вольфрама пирофорны, перед их использованием необходимо проводить пассивацию в токе технического азота в течение 8 ч. Нанопорошки вольфрама следует хранить в таре без доступа воздуха.

4.2. Получение и характеристика нанопорошков вольфрама из отвалов Тырныаузского горно-обогатительного комбината

С целью сравнения особенностей получения нанопорошков вольфрама из различных типов технологического сырья проведено сравнительное исследование процессов получения продукта из отвалов Тырныаузского горно-обогатительного комбината (далее ТГОК) и из пыли, образующейся при заточке твердосплавных инструментов.

Элементный анализ исходных образцов по данным рентгенофлуоресцентного анализа приведен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты элементного анализа исходного сырья методом РФА

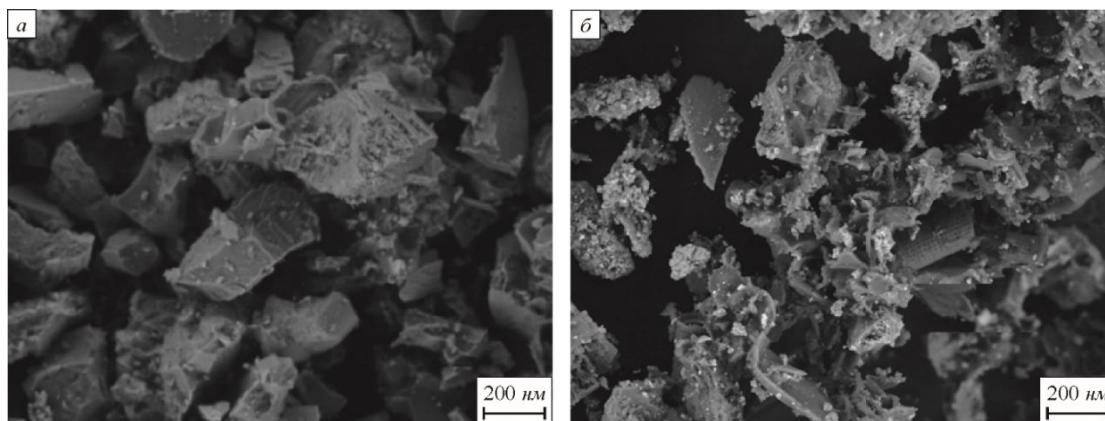
Элемент	Содержание элемента, % (по массе)	
	отвал ТГОК	пыль от заточки
Al	–	1,6
Ca	44	меньше 0,03
Co	–	1,7
Fe	46,6	2,5
Mn	2,9	меньше 0,02
Mo	0,9	0,1
Pb	0,4	–
Si	–	30,2
Sr	0,6	–
Ti	–	0,5
W	3,8	13,9
Zn	0,6	–
Zr	0,2	–

Из таблицы 4.4 следует, что основными элементами отвала ТГОК являются кальций и железо (относительное содержание – 44 и 46,6 % соответственно). Относительное содержание вольфрама не превышает 3,8 %. Следует отметить, что в образце также содержится марганец (2,9 %) и небольшое количество молибдена (0,88 %). Содержание кремния может доходить до 30 % (в таблице 4.4 не приведено).

Более глубокий минералогический анализ показал, что в отвале ТГОК вольфрам находится в виде шеелита CaWO_4 . В отвале также присутствует незначительное количество молибденита MoS_2 . Кальций в отвале находится в виде кальцита CaCO_3 , а кремний в виде кварца SiO_2 . Железо содержится в виде пирротина, пирита, магнетита и гематита.

В наибольшем количестве в образце содержится кремний (30,2 %). Относительное содержание железа и титана не превышает 2,5 и 0,5 % соответственно. Установлено, что вольфрам, кремний и титан находятся в виде карбидов WC, SiC и TiC.

Микрофотографии исходных образцов представлены на рисунке 4.10.

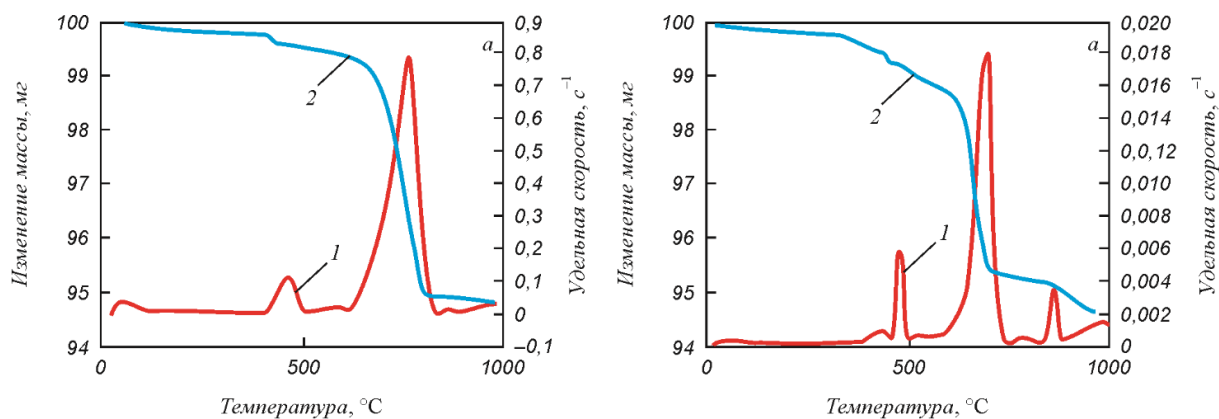


а – отвал ТГОК; *б* – пыль от заточки

Рисунок 4.10 – Микрофотографии исходных вольфрамсодержащих материалов

Отвалы ТГОК состоят из объемных огранных частиц неправильной формы с характерным размером 40–60 мкм (рисунок 4.10). Форма частиц пыли (рисунок 4.10 *б*) оскольчатая, с явным присутствием отдельных разнородных фракций. В образце также имеются сетчатые трубчатые образования с отверстиями диаметром около 1 мкм.

Результаты термогравиметрического исследования процессов, проходящих при нагреве отвала ТГОК в атмосферах воздуха и водорода, представлены на рисунке 4.11. Результаты аналогичного исследования для образцов пыли приведены на рисунке 4.2.



1 – удельная скорость, %/с; *2* – относительное изменение массы, %

Рисунок 4.11 – Результаты термогравиметрических исследований процессов, проходящих при нагреве отвала ТГОК в атмосфере воздуха (*а*) и в атмосфере водорода (*б*)

На термогравиметрической кривой материала отвала ТГОК в токе воздуха (рисунок 4.11 а) наблюдаются три стадии. На первой стадии, проходящей при температуре до 200 °С, происходит процесс удаления адсорбированной влаги. В интервале температур 400–520 °С происходит процесс дегидратации гидроксидов железа. В интервале 600–800 °С – процесс распада CaCO_3 до CaO .

Анализ термограммы, полученной при нагреве материала отвала ТГОК в токе водорода (рисунок 4.11 б), показал, что пиков, соответствующих процессам разложения, не наблюдается. Данный факт говорит о том, что в состав отвала входят только оксидные фазы. В интервале температур 380–520 °С протекают процессы восстановления гематита до железа. Расшифровку пиков, имеющих место после 500 °С, не проводили.

На основании анализа литературных данных, а также результатов вышеизложенных исследований была выбрана методика перевода вольфрама в растворимое соединение посредством спекания с карбонатом натрия и нитратом натрия.

Ранее было установлено, что наибольший выход вольфрама в раствор имеет место после спекания при температуре 870 °С, в связи с чем процесс спекания проводили при этой температуре.

Состав шихты рассчитывали на основании элементного анализа, приведенного ранее. В состав шихты входит вольфрамовый отвал, карбонат натрия и нитрат натрия в соотношении 1:0,3:0,4. В ходе процесса протекают реакции, указанные в таблице 4.2. Процесс проводили в течение 1 часа, масса образца составляла 370,5 г.

Для увеличения химической активности вольфрамового отвала порошок предварительно обрабатывали в аппарате вихревого слоя в течение 2 мин на воздухе.

После спекания отвал растворяли в дистиллированной воде в течение 40 мин при постоянном перемешивании посредством механической мешалки, при этом поддерживалась постоянная температура 90 °С. Далее нерастворившийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера.

Полученный раствор остужали, путем вливания соляной кислоты довели значение рН раствора до 5. Это требуется для дальнейшего осаждения искусственного шеелита, которое проводилось 40 %-ным раствором хлорида кальция CaCl_2 по реакции (4.1). Полученный шеелит отфильтровывали и промывали дистиллированной водой.

Для осаждения вольфрамовой кислоты в полученный ранее шеелит добавляли воду и проводили нагрев до 90 °С с постоянным перемешиванием. Для получения вольфрамовой кислоты по реакции (4.2) добавляли концентрированную соляную кислоту и оставляли раствор на 2 ч с постоянным перемешиванием и нагревом. Цвет частиц сменялся с белого,

соответствующего шеелиту, на желтый, соответствующий вольфрамовой кислоте. Осажденный продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и оставляли в сушильном шкафу на сутки при 60 °С.

Для получения вольфрама вольфрамовую кислоту прокаливали при 600 °С и восстанавливали при 740 °С. Температуры прокаливания и восстановления выбирали на основе термогравиметрических данных (рисунок 4.7).

Элементный состав полученных образцов приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты элементного анализа

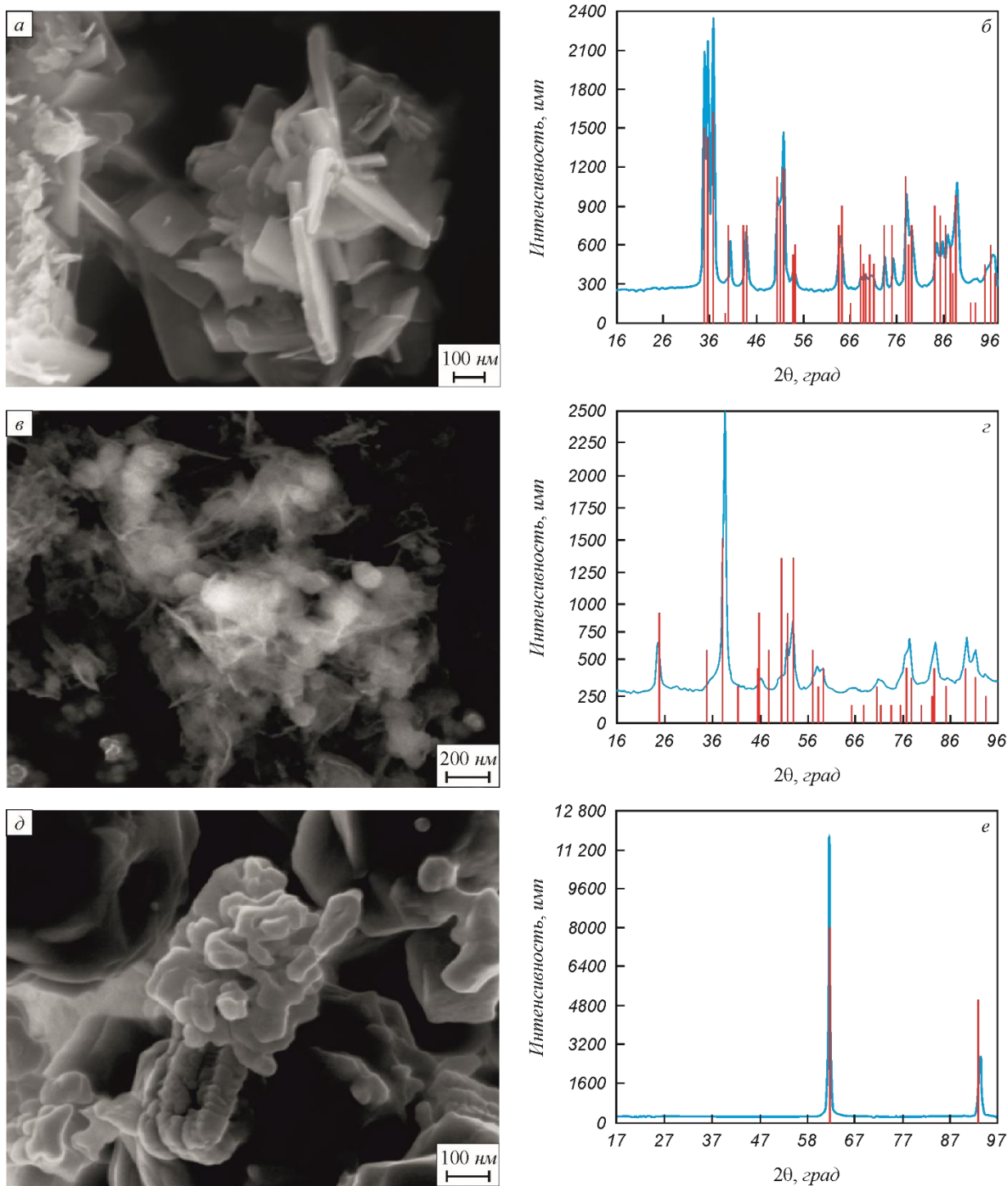
Образец	Содержание, % (по массе)						Содержание, % (ат.)					
	Na	Ca	W	Cu	Cl	O	Na	Ca	W	Cu	Cl	O
Вольфрамовая кислота	–	2,8	60,5	2,9	1,9	32,0	–	2,8	13,2	1,8	2,1	80,1
Оксид вольфрама	0,4	–	47,2	2,0	–	50,4	0,5	–	7,4	1,0	–	91,2
Вольфрам	–	0,5	96,6	2,9	–	–	–	2,3	90,0	7,7	–	–

Из таблицы 4.5 видно, что основной примесью является кальций, что связано с недостаточной отмывкой искусственного шеелита от ионов кальция. Также в вольфрамовой кислоте присутствует хлор, что связано с ее недостаточной отмывкой после осаждения от ионов хлора. Наличие меди вызвано примесью материала подложки, на которой проводился анализ. Из вышесказанного можно сделать вывод, что нужно дополнительно проработать способы очистки получаемых осадков от примесных ионов в растворах.

Типичные микрофотографии и рентгенограммы полученных продуктов (вольфрамовой кислоты, оксида вольфрама и металлического вольфрама на примере полученных из отвала ТГОК) представлены на рисунке 4.12.

На рентгенограммах присутствуют только пики соответствующих вольфрамсодержащих фаз. Следов других соединений не обнаружено.

Анализ микрофотографий, полученных методом электронно-микроскопического анализа, показал, что в ходе процесса осаждения вольфрамовой кислоты в обоих случаях (получение из отвала ТГОК и из пыли твердосплавного инструмента) образуются наночастицы размером менее 100 нм со схожей морфологией.



a, б – вольфрамовая кислота; *в, г* – оксид вольфрама; *д, е* – вольфрам

Рисунок 4.12 – Микрофотографии (*a, в, д*) и рентгенограммы (*б, г, е*) продуктов, полученных из отвала ТГОК

Образцы вольфрамовой кислоты (рисунок 4.12 *a*) представляют собой крупные агрегаты, состоящие из частиц пластинчатой формы с толщиной 50–60 нм, что согласуется с данными анализа удельной поверхности (таблица 4.6).

Образцы оксида вольфрама (рисунок 4.12 б), полученные прокаливанием вольфрамовой кислоты при температуре 600 °С, кроме плотных агрегатов из частиц размером около десятка нанометров содержат также скопления отдельных частиц, не упакованных в агрегаты. Размер отдельных, не находящихся в плотных агрегатах, частиц неоднороден и меняется в пределах от 50 до 100 нм.

Образцы металлического вольфрама, полученного восстановлением вольфрамовой кислоты при температуре 740 °С, представляют собой крупные агрегаты – частицы неоднородной формы размером 90–100 нм, что соответствует данным анализа удельной поверхности. При получении вольфрама из пыли твердосплавного инструмента форма частиц ближе к равноосной, средний размер частиц составляет 70–80 нм.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что по разработанной методике возможно получение нанопорошков вольфрама с размером частиц менее 100 нм. Согласно снимкам СЭМ наночастицы сильно агрегированы, однако все агрегаты состоят из наноразмерных частиц.

В связи с вышеизложенным, для разделения агрегатов на отдельные наночастицы представляется перспективным применение ультразвукового диспергирования, а также решение данной задачи возможно при применении поверхностно активных веществ.

В таблице 4.6 представлены результаты измерения удельной поверхности ($S_{уд}$) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Удельная поверхность образцов, полученных из отвала ТГОК и из пыли твердосплавной инструментальной стали, заметно отличается.

Таблица 4.6 – Результаты анализа удельной поверхности

Материал	Параметры процесса		Результаты анализа	
	$T, ^\circ\text{C}$	τ , мин	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{ср}$, нм
Образцы из отвала ТГОК:				
H_2WO_4	90	120	20,4	52
WO_3	600	60	3,7	222
W	740	60	3,3	95
Образцы из пыли твердосплавной инструментальной стали:				
H_2WO_4	90	120	256	4
WO_3	600	90	8,7	94
W	740	90	4,3	72

Обнаружено, что образцы, полученные из пыли инструментальной стали, имеют более высокую удельную поверхность по сравнению с образцами, полученными из отвалов автоклавного процесса.

Схема получения нанопорошков вольфрама

Разработанный процесс получения конечного продукта (нанопорошка вольфрама) из отвалов автоклавного процесса состоит из следующих основных этапов:

- измельчение и перемешивание компонентов шихты;
- спекание с карбонатом натрия и нитратом натрия с целью перевода вольфрама в раствор;
- осаждение искусственного шеелита хлоридом кальция и осаждение вольфрамовой кислоты соляной кислотой;
- прокаливание вольфрамовой кислоты до триоксида вольфрама либо восстановление вольфрамовой кислоты до металлического вольфрама.

Схема процесса представлена на рисунке 4.13.

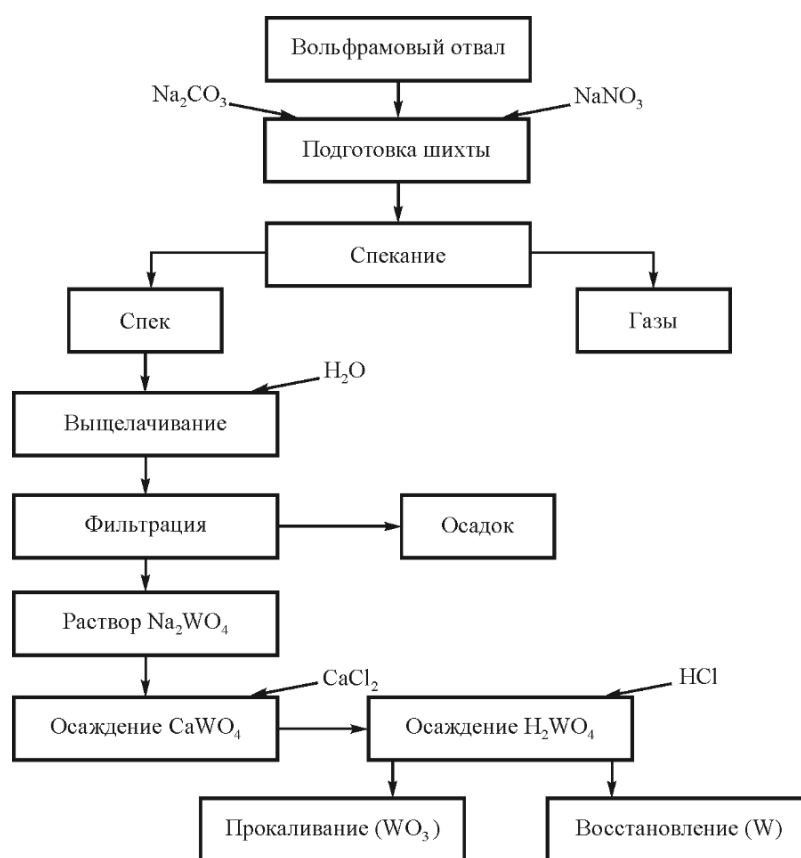


Рисунок 4.13 – Схема процесса получения нанопорошков вольфрама и оксида вольфрама

4.3. Разработка схемы получения и свойства нанопорошков молибдена при использовании в качестве сырья отработанных катализаторов нефтехимической промышленности

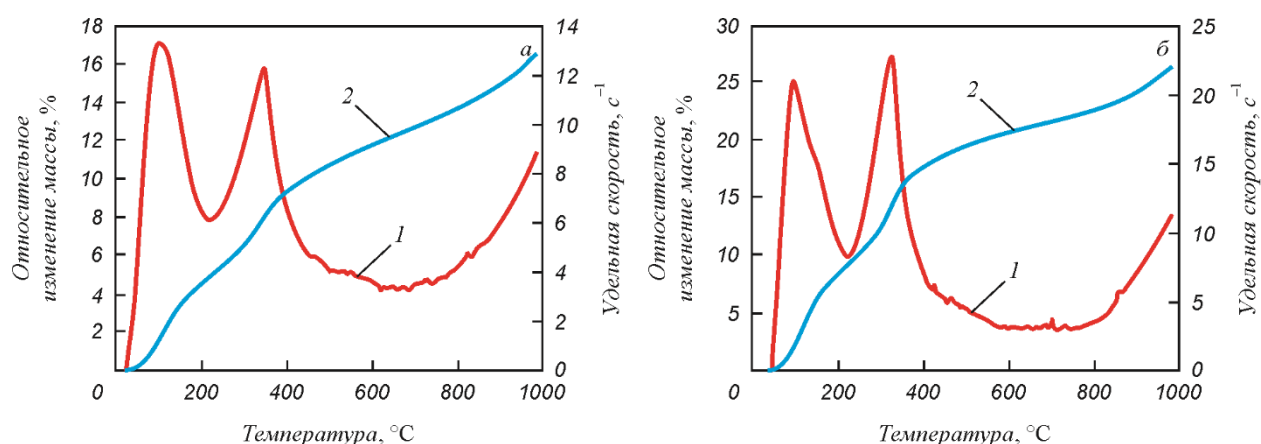
В качестве исходных материалов были использованы отработанные алюмокобальтмолибденовые катализаторы марок АКМ и ГО-70 [289].

Элементный анализ исходных образцов проведен методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), результаты анализа представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Элементный состав исходных материалов, определенный методом ВИМС

Катализатор	Содержание фаз, % (по массе)										
	Mo	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Co	Fe	Ni	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	Cu
АКМ	9,1	35,0	15,7	7,7	2,15	0,40	0,16	0,17	0,03	0,1	<0,01
ГО-70	10,0	46,7	1,3	10,4	2,68	0,10	0,08	0,04	0,02	0,1	0,01

Из приведенных данных видно, что в обоих материалах содержится большое количество серы. С целью определения оптимальных параметров процесса удаления серы были проведены термогравиметрические исследования. Анализ образцов отработанных алюмокобальтмолибденовых катализаторов проводился в интервале температур 25–1000 °С в атмосфере водорода со скоростью линейного нагрева 15 °С/мин. Результаты анализа представлены на рисунке 4.14.



1 – удельная скорость, с⁻¹; 2 – относительное изменение массы, %;

а – АКМ; б – ГО-70

Рисунок 4.14 – Термограммы восстановления отработанных катализаторов в атмосфере водорода

Из приведенных на рисунке 4.14 термограмм видно, что восстановление образцов протекает в несколько основных этапов.

На первом этапе происходит процесс удаления адсорбированной влаги, а также адсорбированных углеводородов. Наличие влаги, наиболее вероятно, вызвано наличием связки из гигроскопичного оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Углеводороды всегда присутствуют в некотором количестве в отработанных катализаторах гидроочистки нефтепродуктов.

На втором этапе происходит удаление серы в виде H_2S . Так как сера в отработанных катализаторах содержится не только в адсорбированном, атомарном состоянии, но и в составе сложных соединений и фаз [290], то процесс удаления серы, несмотря на четко выраженный пик, затянут относительно температуры и проходит вплоть до температур 600–650 °С.

Третий этап – процесс восстановления содержащихся в образцах оксидов молибдена и их возгонка. Увеличивающаяся с ростом температуры потеря массы, вероятно, связана с процессами возгонки, протекающими в образцах. В связи с этим определить максимум удельной скорости восстановления не представляется возможным.

Параметры указанных этапов приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Результаты ТГ анализа исходных образцов

Образец	Этап								
	Первый			Второй			Третий		
	ΔT_1	T_{m1}	$V_{m1} \cdot 10^5$	ΔT_2	T_{m2}	$V_{m2} \cdot 10^5$	ΔT_3	T_{m3}	$V_{m3} \cdot 10^5$
АКМ	25–200	96	13,3	200–650	341	25,6	650–1000	–	–
ГО-70	25–200	95	21,0	200–650	325	22,7	650–1000	–	–

Примечание. ΔT_1 , ΔT_2 и ΔT_3 – температурный интервал протекания первого, второго и третьего этапов, °С; T_{m1} , T_{m2} и T_{m3} – температура максимальной удельной скорости первого, второго и третьего этапов, °С; V_{m1} , V_{m2} и V_{m3} – максимальная удельная скорость первого, второго и третьего этапов, с^{-1} .

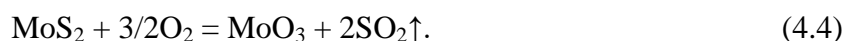
Проведена теоретическая оценка и экспериментальная апробация нескольких методик извлечения молибдена, в частности, выщелачивание в аммиаке и в концентрированных азотной и соляной кислотах. Полученные результаты показали неприменимость данных методик из-за процессов комплексообразования, в которые активно вступали ионы кобальта и молибдена в растворах. В частности, наблюдалось образование молибденовой сини $\text{MoO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_x \cdot (\text{OH})_y$ и др. Также стоит отметить, что степень извлечения в раствор в ходе выщелачивания оказалась невысокой (не более 60 %).

В итоге была выбрана методика перевода молибдена в растворимое соединение посредством спекания с карбонатом натрия (Na_2CO_3).

С целью удаления серы проводили окислительный обжиг в муфельной печи при температуре 500 °С. Оптимальное время обжига составляло от 1 до 2 ч (в зависимости от толщины слоя отработанного катализатора). Процесс протекал по реакциям:



и



Спекание с карбонатом натрия осуществляли для перевода молибдена в раствор.

Процесс протекает по реакциям:



и



Для определения оптимальной температуры процесса был произведен расчет термодинамических параметров реакций (использовали данные работ [286; 287] и термодинамической базы данных HSC). На рисунке 4.15 представлен график зависимости изменения свободной энергии Гиббса реакций (4.5) и (4.6) от температуры.

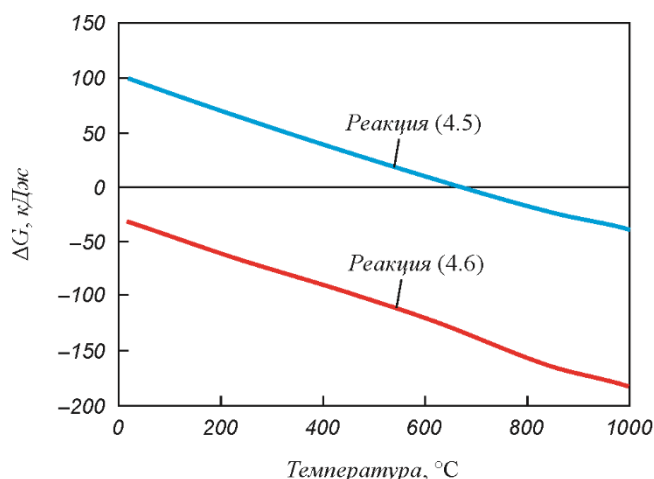


Рисунок 4.15 – Температурная зависимость изменения свободной энергии Гиббса

Сделан вывод о том, что реакция (4.6) термодинамически более выгодна, чем реакция (4.5). Выбрана температура спекания 750 °С как наиболее высокая, при которой, с одной стороны, возможно протекание реакции (4.5), а с другой стороны, не происходит значительной потери молибдена из-за летучести оксида молибдена MoO₃.

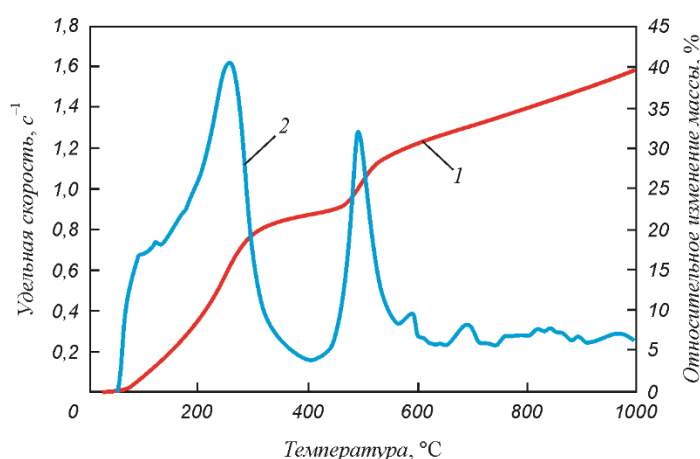
По результатам ряда предварительных экспериментов выбрано оптимальное соотношение массы прокаленного катализатора и массы карбоната натрия, равное 1:1.

Осаждение. После спекания катализатор растворяли в дистиллированной воде в течение 4–6 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой, температура при этом поддерживалась 80 °С. Далее нерастворившийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера.

Осаждение проводили в два этапа. Сначала осаждали гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ при значении $\text{pH} = 9$. Осадок отделяли и промывали на центрифуге дистиллированной водой, а затем проводили его сушку в сушильном шкафу при температуре 45 °С в течение 24 ч.

На втором этапе проводили осаждение полимолибдата аммония (примерный состав $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), которое осуществляли следующим образом: добавляя 10 %-ую азотную кислоту, значение pH раствора доводили до 2, затем, добавляя аммиак, поднимали значение pH раствора до 11, при этом проходила реакция образования полимолибдата. Затем значение pH раствора снова доводили до 2, добавляя концентрированную (38 %) азотную кислоту, при этом раствор нагревали до температуры примерно 95 °С. При таких условиях проводили осаждение полимолибдата в течение 6 ч. Осажденный продукт отмывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

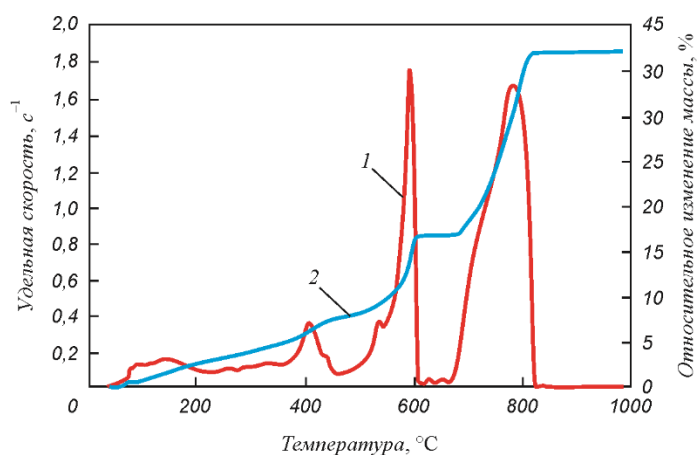
Получение продуктов. Полимолибдат аммония прокаливали при 500 °С и восстанавливали при 700, 750, 800 и 850 °С. Температуры прокаливания и восстановления выбирали на основе термогравиметрических опытов, результаты которых представлены на рисунках 4.16 и 4.17.



1 – удельная скорость, с^{-1} ; 2 – относительное изменение массы, %

Рисунок 4.16 – Термограмма прокаливания полимолибдата аммония на воздухе

На ТГ кривой (рисунок 4.16) можно выделить три явных пика. Первые два пика соответствуют удалению адсорбированной и кристаллогидратной влаги. В ходе третьего этапа протекает диссоциация полимолибдата аммония с образованием аммиака, кислорода и молибденового ангидрида (триоксида молибдена) по реакции (4.7):



1 – удельная скорость, с^{-1} ; 2 – относительное изменение массы, %

Рисунок 4.17 – Термограмма восстановления полимолибдата аммония в атмосфере водорода

Из анализа ТГ кривой (рисунок 4.17) можно сделать вывод, что процесс протекает в пять этапов. На трех первых этапах происходит дегидратация и диссоциация полимолибдата аммония (рисунок 4.16).

На четвертом этапе триоксид молибдена восстанавливается до диоксида по реакции:



На пятом этапе диоксид молибдена восстанавливается до молибдена по реакции:



Был проведен рентгенофазовый анализ промежуточных и конечных продуктов, результаты которого приведены на рисунке 4.18 и в таблице 4.9.

Расчет фазового состава гидроксида алюминия, а также оксида алюминия не был возможен из-за присутствия аморфной фазы. Образцы полимолибдата аммония и триоксида

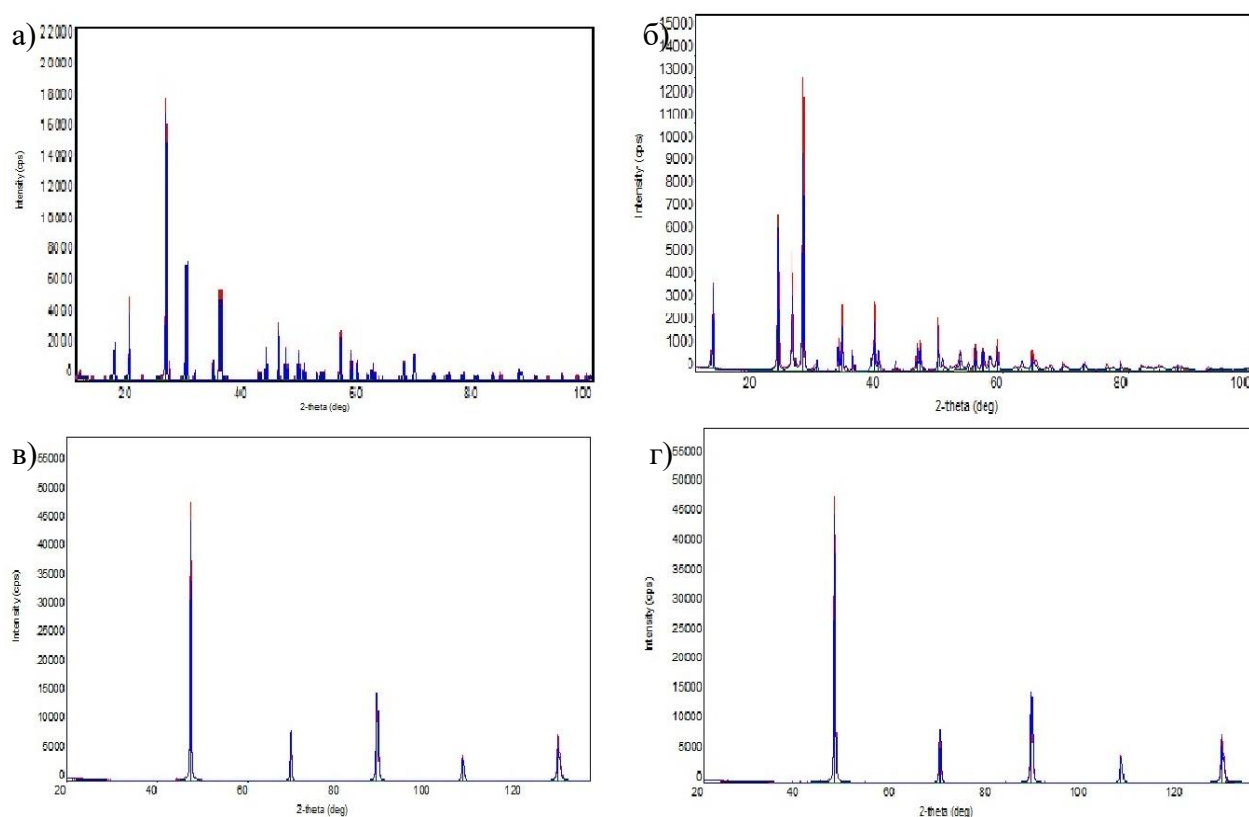
молибдена по результатам рентгенофазового анализа (рисунки 4.18 *а* и 4.18 *б*) содержат 100 % указанной фазы – $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{O}_2\cdot 11\text{MoO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и MoO_3 соответственно.

Образцы металлического молибдена, полученного восстановлением из оксида MoO_3 (рисунок 4.18 *в*), и полимолибдата аммония при температуре 700 °С в течение 120 мин (рисунок 4.18 *г*) по результатам рентгенофазового анализа содержат 100 % молибдена.

Также был проведен рентгеноструктурный анализ промежуточных и конечных продуктов с целью определения размера областей когерентного рассеяния (ОКР). Показано относительно небольшое различие в размерах ОКР образцов (26 и 29 нм соответственно).

Таблица 4.9 – Результаты рентгеноструктурного анализа

Материал	Прекурсор	Фазовый состав, %	Размер ОКР, нм
Mo	MoO_3	Mo, 100 %	29
Mo	Полимолибдат аммония	Mo, 100 %	26
Полимолибдат аммония	—	$(\text{NH}_4)_2\cdot\text{O}_2\cdot 11\text{MoO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100 %	Не рассчитывался
MoO_3	Полимолибдат аммония	$\alpha\text{-MoO}_3$, 100 %	12



а – полимолибдат аммония; *б* – триоксид молибдена; *в*, *г* – молибден

Рисунок 4.18 – Рентгенограммы промежуточных и конечных продуктов

В ходе анализа удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов, полученных в ходе восстановления осажденного полимолибдата аммония в токе водорода, показано, что полученные значения заметно отличаются при различных температурах восстановления (таблица 4.10). По значениям удельной поверхности рассчитаны средние размеры агрегатов полученных образцов ($D_{ср}$ в таблице 4.10).

Таблица 4.10 – Результаты анализа удельной поверхности

Материал	Параметры процесса		Результаты анализа	
	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{восст}}, \text{мин}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{ср}, \text{нм}$
Mo	700	120	8,4	70
Mo	750	30	3,4	175
Mo	800	60	4,9	120
Mo	850	30	5,3	110
MoO ₃	500	60	2,7	480

Из приведенных данных видно, что самое высокое значение удельной поверхности – $8,4 \text{ м}^2/\text{г}$ – зафиксировано для образца, полученного при температуре $700 ^\circ\text{C}$ (несмотря на самую большую длительность восстановления). Также замечен рост удельной поверхности с повышением температуры восстановления от 750 до $850 ^\circ\text{C}$. Предположительно это связано с переходом MoO₃ в парогазовую фазу при температурах выше $750 ^\circ\text{C}$ и с формированием нанопорошка молибдена из газовой фазы [291].

Анализ микрофотографий, полученных методом электронно-микроскопического анализа, показал, что в ходе процесса восстановления наночастицы молибдена заметно агрегируют, образуя агрегаты размеров микрометрового диапазона, состоящие из частиц размером менее 100 нм .

На рисунке 4.19 *а, б* представлены микрофотографии образца, полученного при $700 ^\circ\text{C}$. Видны крупные агрегаты, состоящие из частиц правильной округлой формы размером $60\text{--}70 \text{ нм}$. Это согласуется с данными анализа удельной поверхности ($D_{ср} = 70 \text{ нм}$), а также означает, что агрегаты сильно пористые, т. е. поверхность наночастиц свободна, заметного спекания частиц, несмотря на длительность эксперимента 120 мин , не произошло.

В образце, полученном при температуре $750 ^\circ\text{C}$, также обнаружены агрегаты микрометровых размеров (рисунок 4.19 *в*), состоящие из наночастиц округлой формы, однако размер частиц несколько крупнее: около $80\text{--}90 \text{ нм}$ (рисунок 4.19, *г*). Сопоставляя эти микрофотографии с данными анализа удельной поверхности ($D_{ср} = 170 \text{ нм}$), можно заключить, что эти агрегаты более плотные, чем в образце, полученном при температуре $700 ^\circ\text{C}$.

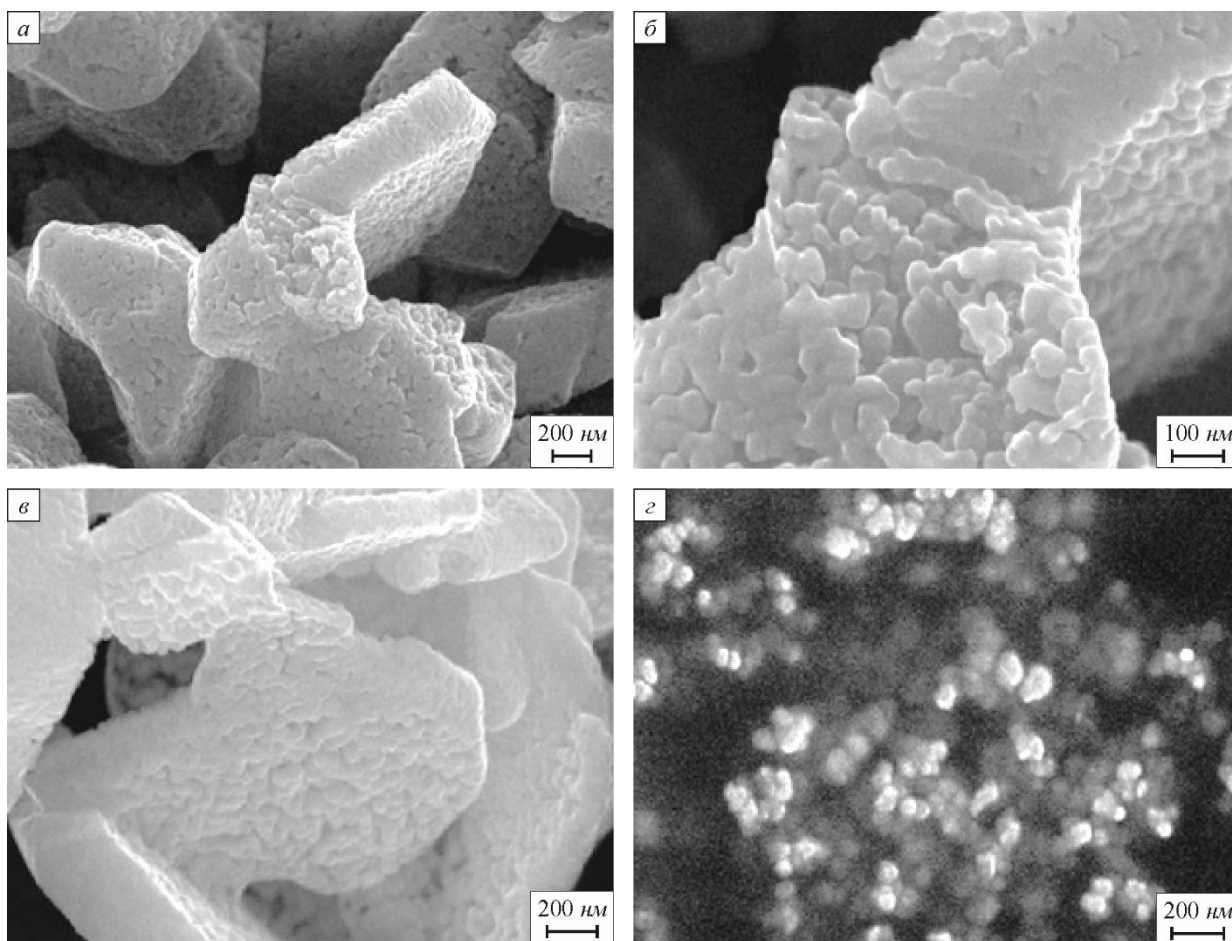


Рисунок 4.19 – Микрофотографии СЭМ образцов молибдена (температуры процессов 700 и 750 °С)

На рисунке 4.20 *а, б* представлены микрофотографии образца, полученного при температуре 800 °С. В образце, кроме плотных агрегатов, состоящих из частиц размером около 90 нм, обнаружены также скопления отдельных частиц, не упакованных в агрегаты. Вероятно, с этим связан зафиксированный рост значения удельной поверхности с 3,35 до 4,85 м²/г. Размер отдельных, не находящихся в плотных агрегатах, частиц неоднороден и меняется в пределах от 20 до 100 нм.

В образце, полученном при температуре 850 °С (рисунок 4.20 *б, в*), обнаружены плотные агрегаты из относительно крупных частиц (100–120 нм), на которых сверху «осаждены» более мелкие частицы (размер меняется в пределах 20–100 нм). Наличие мелких частиц на крупных агрегатах, вероятно, связано с заметным процессом перехода триоксида молибдена в парогазовую фазу при температурах выше 750 °С.

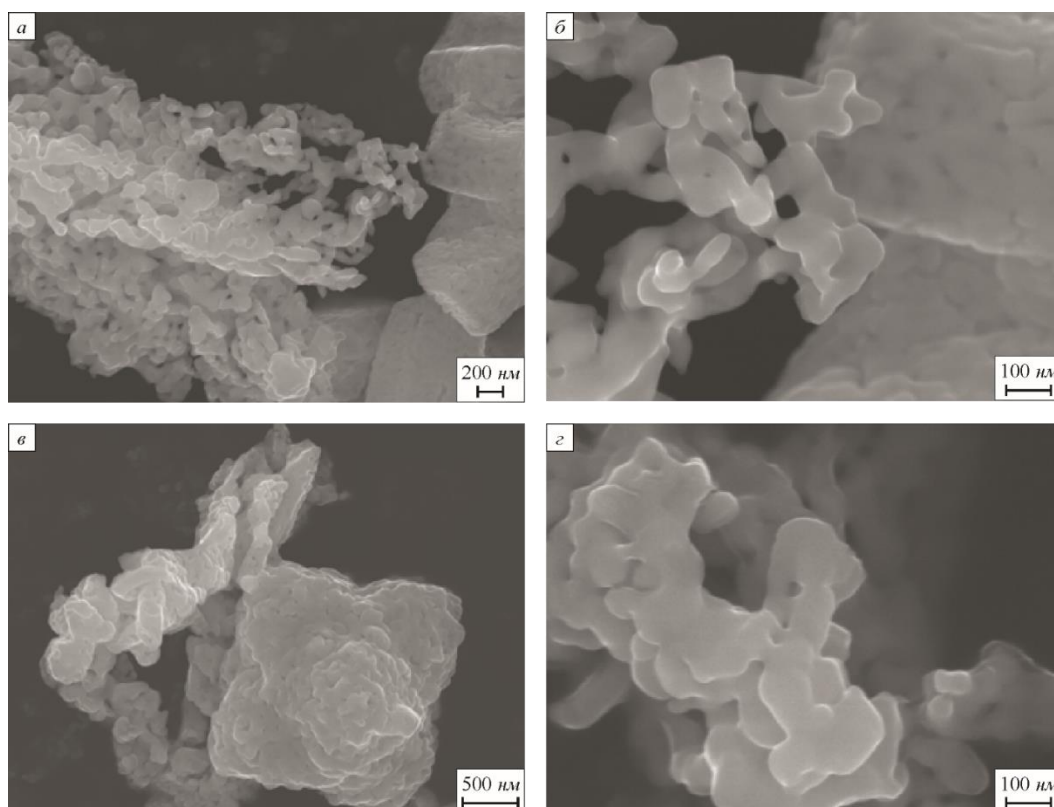


Рисунок 4.20 – Микрофотографии СЭМ образцов молибдена (температуры процессов 800 и 850 °С)

На рисунке 4.21 *а, б* представлены микрофотографии СЭМ образца оксида молибдена MoO_3 , полученного прокаливанием полимолибдата аммония при температуре 500 °С.

Агрегаты в порошке (рисунок 4.21) состоят из тонких чешуек вытянутой формы, расположенных одна на другой (так называемая сланцевидная или слоистая морфология). Толщину чешуек можно оценить, исходя из особенности метода: глубина выхода вторичных электронов составляет порядка 10 нм, следовательно, «прозрачность» одиночных чешуек указывает на толщину порядка 10–30 нм.

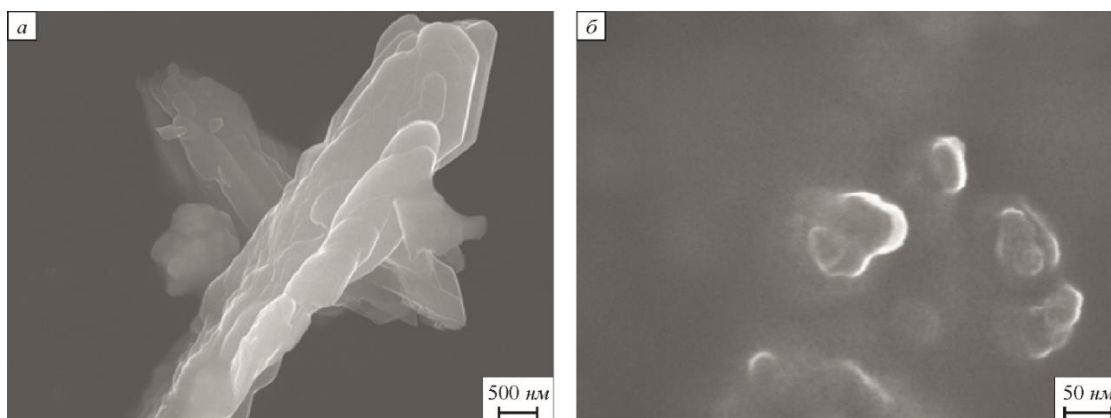


Рисунок 4.21 – Микрофотографии СЭМ образца оксида молибдена MoO_3

Для разделения агрегатов на отдельные наночастицы представляется перспективным применение ультразвукового диспергирования.

Таким образом, разработан эффективный процесс получения конечного продукта (нанопорошка молибдена). Схема процесса представлена на рисунке 4.22.

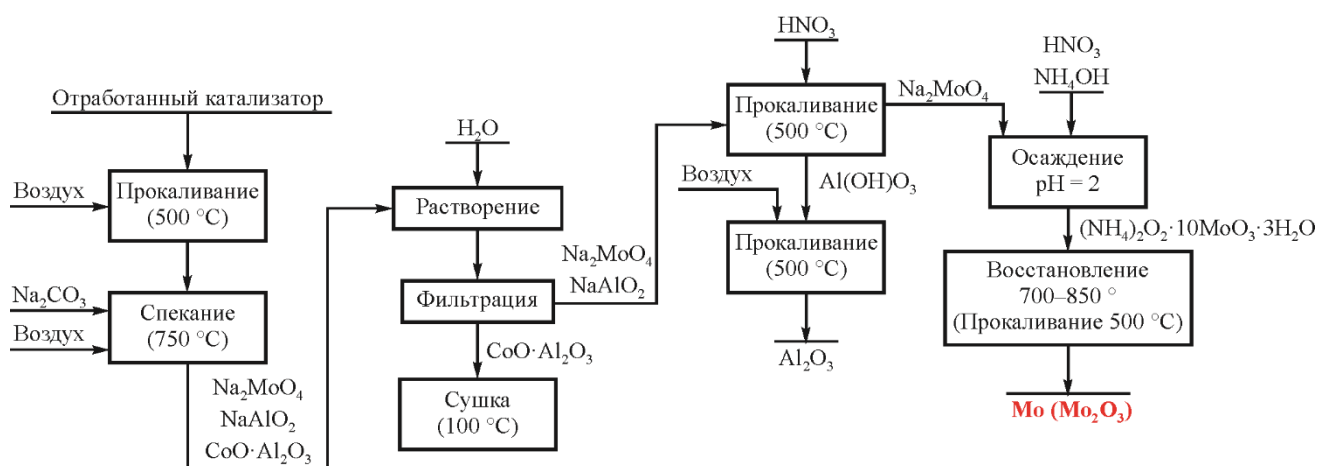


Рисунок 4.22 – Схема разработанного процесса получения нанопорошков молибдена

4.4. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья

Для разработки процессов получения нанопорошка железа из железорудных концентратов важной является стадия отделения железосодержащей составляющей концентрата от примесей (необходим анализ физико-химических свойств исходных материалов, исследование растворения исходных железорудных материалов, установление оптимальной температуры активирования концентрата, исследование процессов растворения активированного железорудного концентрата), а также получение кислородсодержащих соединений железа [102; 292].

Исходными материалами для получения нанопорошков железа служили:

а) руда и железорудный концентрат индийского месторождения (далее ЖК); исследования по разработке процесса получения нанопорошков железа из данного сырья проводились по заказу крупной индийской государственной горнодобывающей компании NMDC Ltd, г. Хайдарабад.

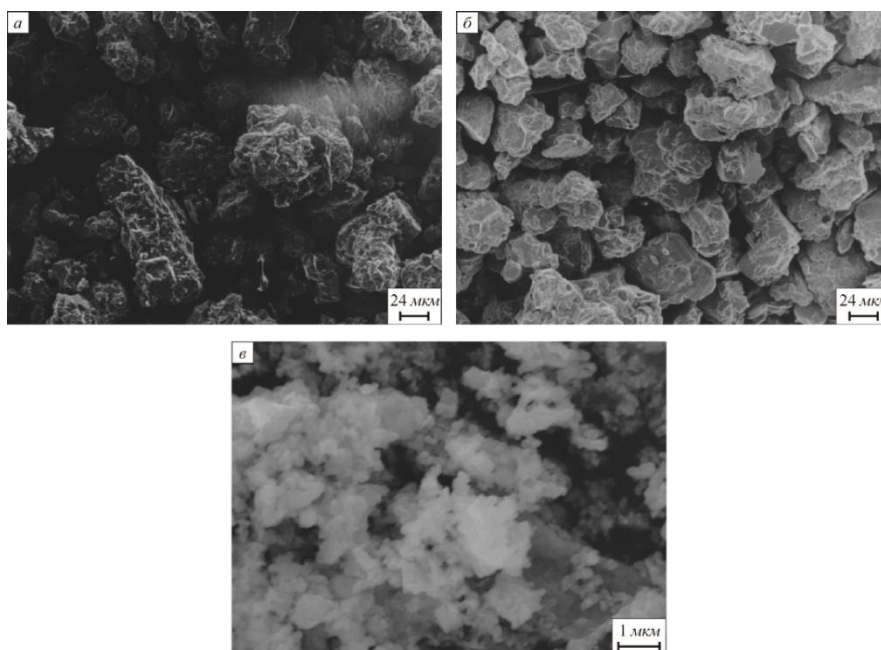
б) железная окалина, Казахстан (далее ОК).

Состав руды и железорудного концентрата ЖК приведен в таблице 4.11. По данным рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов установлено, что железосодержащей составляющей ЖК является $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а основной примесью – SiO_2 . По данным рентгенофазового анализа ОК полностью состоит из гематита Fe_2O_3 [102].

С целью изучения морфологии и поверхности частиц железорудных материалов осуществлено электронно-микроскопическое исследование, результаты которого приведены на рисунке 4.23. Частицы исходной руды и ЖК имеют неправильную осколочную форму; их средний размер составил 51 и 45 мкм соответственно. Порошок ОК состоит из плотно агрегированных округлых частиц с распределением по размерам в широких пределах; площадь удельной поверхности $S_{уд}$ составила 8,1 м²/г. Рассчитанный по данным измерения удельной поверхности диаметр частиц составил 142 нм.

Таблица 4.11 – Состав железной руды и полученного из нее железорудного концентрата ЖК

Элемент (соединение)	Содержание, %	
	Руда	ЖК
Fe ₂ O ₃	96,55	97,4
SiO ₂	2,48	0,29
Al ₂ O ₃	0,2	0,07
FeO	0,25	0,13
CoO	0,14	0,1
CaO	0,02	0,01
MgO	0,04	0,01
MnO	0,026	0,002
P	0,034	0,02
S	< 0,01	< 0,001



a – исходная руда; *б* – концентрат ЖК; *в* – окалина ОК

Рисунок 4.23 – Микрофотографии исходных материалов

Анализ литературных данных [293–295] и результатов предварительных исследований показали, что решением проблемы отделения примесей может быть растворение исходного материала в кислоте. С целью растворения железосодержащей фракции руды и концентрата ЖК – Fe_2O_3 были выбраны соляная и азотная кислоты разной концентрации: 5, 10, 15, 30, 36 и 5, 10, 15, 30, 45 % (по массе) соответственно. Растворение проводили при комнатной температуре и при нагревании.

Опыты показали, что для всех материалов растворение в кислотах происходит очень медленно. Это связано с образованием на поверхности оксидно-солевой пассивирующей плёнки, которая затрудняет растворение, а также с присутствием на поверхности оксида SiO_2 .

Известно, что зависимость скорости растворения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от концентрации кислородсодержащей кислоты носит экстремальный характер (имеется максимум при концентрации около 5–7 моль/л), в то время как при растворении в бескислородных кислотах эта зависимость характеризуется отсутствием максимума. Скорость растворения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ увеличивается в ряду $\text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{HF}$ [293].

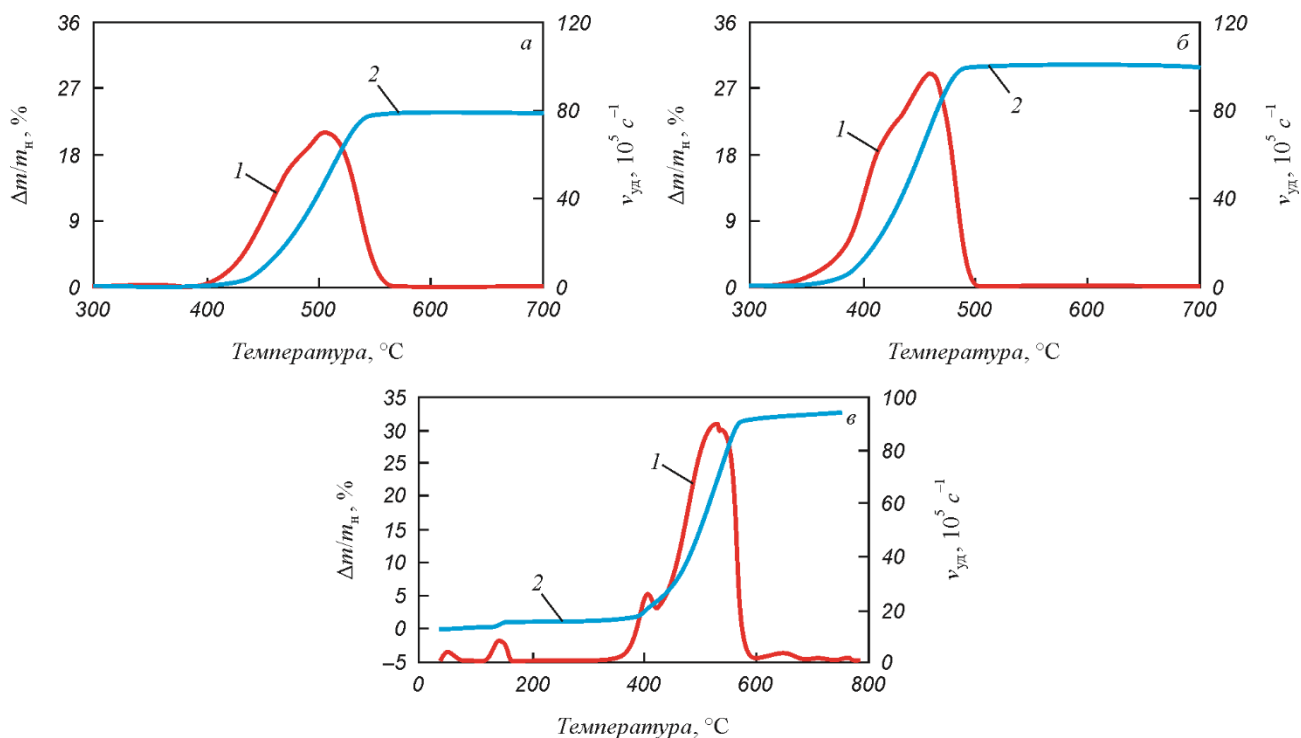
Исследования показали, что растворения оксида железа Fe_2O_3 при комнатной температуре в кислотах HCl , HNO_3 различной концентрации, а также в смеси кислот HCl и HNO_3 с соотношением 3:1 не происходит.

С целью установления влияния температуры на процесс растворения на примере концентрата ЖК растворение проводили при 80 °С в течение 4 ч в 15 %-ной соляной кислоте. Кислота была взята в 30 %-ном процентном избытке. Путем взвешивания нерастворившегося осадка определили количество растворившегося концентрата, которое составило 29 %.

На примере концентрата ЖК исследовали влияние прокаливания на процесс растворения в 15 %-ном растворе кислоты HCl . Установлено, что с ростом температуры прокаливания ускорения растворения оксида железа Fe_2O_3 в соляной кислоте не наблюдалось. Уменьшение скорости растворения вероятнее всего связано с укрупнением частиц при нагреве.

Таким образом, метод прямого растворения оказался неэффективным для отделения железной составляющей концентрата от примесей. В связи с вышеизложенным были проведены исследования по предварительной активации исходного сырья.

Термогравиметрические эксперименты по выбору условий активации исходных материалов проводили в восстановительной атмосфере в режиме линейного нагрева. Кривые процесса восстановления представлены на рисунке 4.24, основные результаты представлены также в таблице 4.12.



a – руда; *б* – ЖК; *в* – ОК;

1 – удельная скорость, c^{-1} ; *2* – относительное изменение массы, %

Рисунок 4.24 – Результаты ТГ исследования процессов активации железорудных материалов в режиме линейного нагрева в восстановительной атмосфере

Таблица 4.12 – Результаты термогравиметрического исследования процесса восстановления железорудных материалов

Материал	Интервал восстановления, °C	T_{\max} , °C	Суммарная убыль массы, %
Руда	390–600	510	23,8
ЖК	310–500	460	30,1
ОК	390–570	530	32,8

Примечание. T_{\max} – температура достижения максимальной скорости процесса, °C.

Из таблицы 4.12 следует, что активация руды протекает в интервале температур 390–600 °C в один этап, причем максимальная скорость восстановления наблюдается при 510 °C. Активирование концентрата ЖК также протекает в один этап в интервале 310–500 °C, при этом скорость восстановления максимальна при 460 °C.

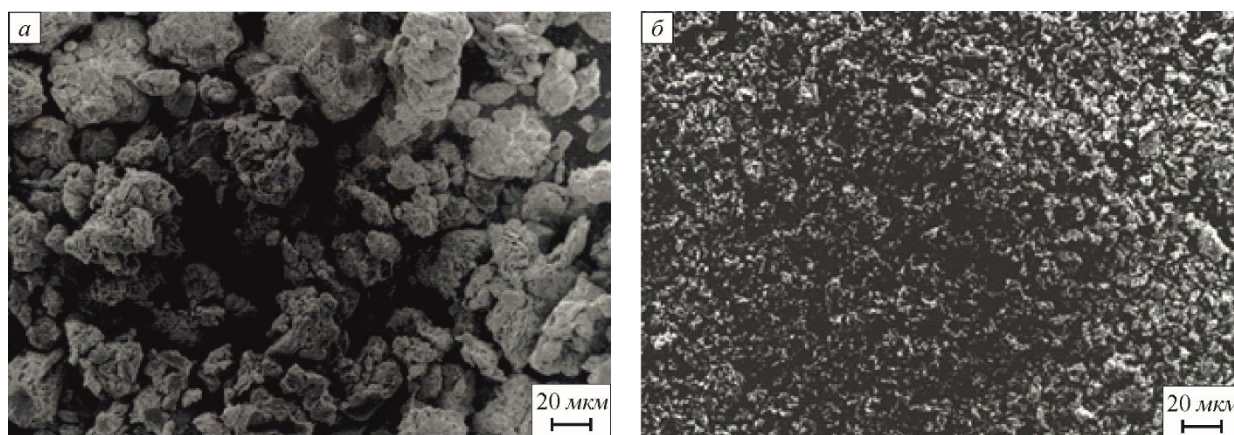
Установлено, что исходные образцы не содержат влаги. Потеря кислорода образцом ЖК выше, чем у руды (таблица 4.12), что, вероятно, связано с содержанием в них большего количества оксида железа. Температура начала восстановления ЖК ниже, что связано с его большей дисперсностью.

Термогравиметрический анализ процесса восстановления окалины ОК показывает, что он протекает в три этапа. На первом этапе в интервале температур 25–150 °С происходит удаление адсорбированной воды. На втором и третьем этапах согласно термогравиметрическим расчетам происходит восстановление гематита с образованием промежуточного магнетита. Максимальная удельная скорость наблюдается на третьем этапе. Таким образом, оптимальной температурой восстановления ОК выбрана температура 500 °С.

На основании полученных результатов для экспериментальной оценки были выбраны изотермические условия для активации руды и ЖК. Опыты проводили при температурах 600, 700 и 800 °С в течение 5, 30, 60, 240 и 480 мин при каждой температуре. Образцы, активированные до 700 °С, пирофорны и при контакте с воздухом окисляются. Таким образом, установлено, что оптимальной температурой для восстановительной активации является 800 °С.

Микрофотографии концентратов, активированных при 800 °С в течение 1 ч, представлены на рисунке 4.25; активирование руды практически не сказывается на размерах и морфологии составляющих ее частиц (рисунок 4.25 *а*). Активирование ЖК приводит к образованию пространственной пористой структуры с размером морфологических элементов менее 1 мкм (рисунок 4.25 *б*).

Установлено, что время активации зависит от толщины слоя концентрата. После активации продукт способен растворяться в кислотах практически полностью.



а – исходная руда; *б* – концентрат ЖК

Рисунок 4.25 – Микрофотографии исходной руды и полученного из нее концентрата ЖК, активированных при 800 °С

На основании полученных результатов для дальнейших исследований был выбран концентрат ЖК.

Опыты по активации ОК проводили в аппарате вихревого слоя в течение 5 мин при 500 °С в водороде.

Далее основной задачей было нахождение оптимальных условий для перевода железосодержащих компонентов активированного сырья в раствор.

Для растворения использовали соляную кислоту. Зависимость времени растворения 0,5 г активированного концентрата от концентрации соляной кислоты, взятой в 30 %-ном избытке, представлена на рисунке 4.26.

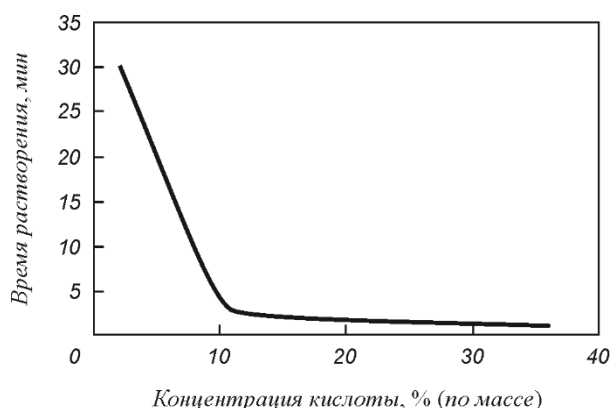


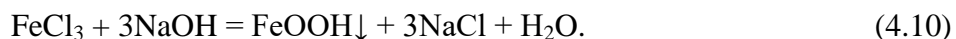
Рисунок 4.26 – Зависимость времени растворения активированного концентрата ЖК от концентрации соляной кислоты

Время растворения железной составляющей (рисунок 4.26) активированного концентрата уменьшается при увеличении концентрации кислоты. Однако при значении концентрации больше 10 % скорость растворения незначительно возрастает, в связи с чем эффективным является использование для растворения 15 %-ной соляной кислоты.

Как показали эксперименты, при использовании соляной кислоты образуется соль FeCl_2 . Ион Fe^{2+} находится не в высшей степени окисления, вследствие чего при осаждении гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из FeCl_2 возникают побочные реакции, связанные с переходом ионов железа в трехвалентное состояние. Эти процессы приводят к снижению дисперсности продукта. При растворении активированного концентрата ЖК в азотной кислоте и смеси азотной и соляной кислот образуются трехвалентные соли железа: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и FeCl_3 . Далее в процессах осаждения гидроксидов железа использовали растворы трехвалентного железа FeCl_3 . По полученной методике были переведены в раствор активированные образцы ЖК и ОК путем растворения в «царской водке». Следует отметить, что применение аппарата вихревого слоя для активации позволило снизить температуру процесса на 300 °С и время процесса в 12 раз. Результат растворения в обоих вариантах был одинаков – вся железная

фракция перешла в раствор. Полученный раствор хлорида железа (III) разбавляли дистиллированной водой в десять раз.

Образцы нанодисперсных гидроксидов железа получали осаждением из растворов хлоридов по реакции:



Были проведены предварительные исследования влияния концентрации исходных реагентов, pH среды, температуры и объема раствора на дисперсность гидроксидов железа. Осаждения проводили, используя растворы FeCl_3 и щелочи с концентрациями 5, 10, 15 и 20 %. Объем реактора составлял 0,75, 1,0 1,25 и 1,5 л. Значения pH осаждения варьировали в интервале 7,5–12,0. В результате были выбраны оптимальные для достижения максимальной дисперсности гидроксидов параметры проведения процесса осаждения. Осадок после осаждения фильтровали и отмывали до полной отмывки ионов Na^+ и Cl^- , NO_3^- и сушили при комнатной температуре.

Кинетические кривые процесса дегидратации гидроксида железа в атмосфере гелия, а также восстановления полученного гидроксида $\alpha\text{-FeOOH}$ в атмосфере водорода в режиме линейного нагрева представлены на рисунке 4.27.

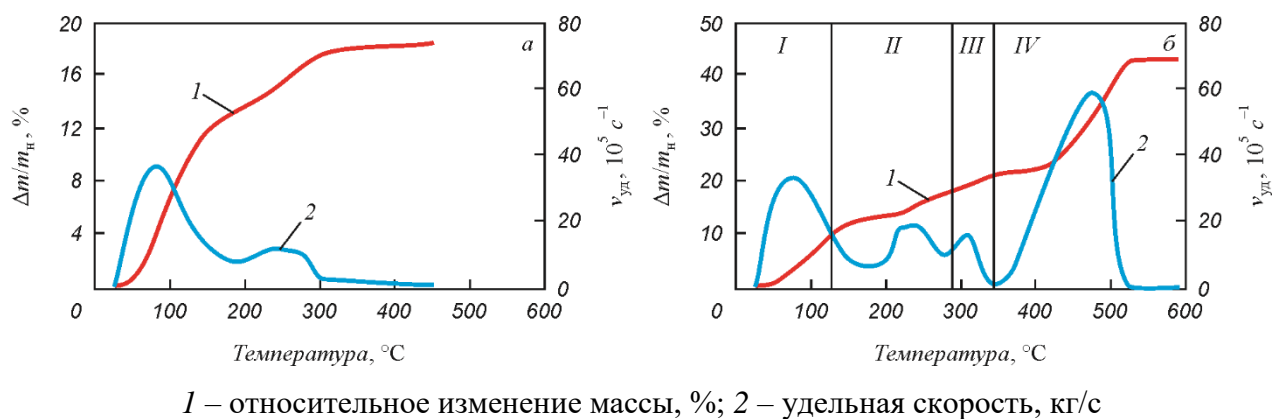


Рисунок 4.27 – Результаты ТГ исследования процессов дегидратации гидроксида железа в атмосфере гелия (а) и восстановления гидроксида $\alpha\text{-FeOOH}$ в атмосфере водорода (б)

Из приведенных на рисунке 4.27 а данных видно, что дегидратация образца протекает в интервале температур 20–450 °С в два этапа. На первом этапе в интервале температур 20–120 °С происходит удаление адсорбированной воды, второй этап протекает в температурном интервале 120–450 °С и соответствует удалению структурной воды.

Согласно термогравиметрическим расчетам реакция пиролиза α -FeOOH начинается при температуре 120 °С и сопровождается параллельно протекающим процессом удаления остатков адсорбированной влаги. После термообработки все изученные образцы по данным рентгенофазового анализа представляют собой α -Fe₂O₃.

Максимальная скорость удаления воды на первом этапе фиксируется при 80 °С и составляет $36,6 \cdot 10^5$ кг/с, на втором этапе максимум наблюдается при 240 °С, скорость составляет $11,6 \cdot 10^5$ кг/с.

Восстановление образцов α -FeOOH водородом в условиях линейного нагрева протекает в четыре этапа (рисунок 4.27 б). Температура начала восстановления составляет 290 °С; общая потеря массы – 43 %. Результаты термогравиметрического исследования этих стадий приведены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Результаты термогравиметрического исследования процесса восстановления гидроксида железа

Этап	ΔT , °С	T_m , °С	$V_m \cdot 10^5$, кг/с	Δm , %
1	20–120	80	33,4	9,7
2	120–290	240	18,8	8,8
3	290–350	320	15,8	2,7
4	350–530	470 (400)	59 (23,4)	21,8
Примечание. ΔT – температурный интервал протекания этапа восстановления; T_m – температуры достижения максимальной удельной скорости изменения массы; V_m – максимальная удельная скорость изменения массы; Δm – потеря массы.				

На первых двух этапах происходит дегидратация гидроксида железа, описанная выше. Сравнение закономерностей дегидратации адсорбированной воды в инертной (гелий) и восстановительной (водород) атмосферах показывает, что в обоих случаях для всех изученных образцов процесс протекает в интервале температур 20–200 °С, а максимальные значения скоростей процесса и температур их достижения практически одинаковы. Однако на стадии удаления структурной воды наблюдается значительная разница кинетических характеристик этапов. В восстановительной атмосфере температурный интервал дегидратации для всех изученных образцов смещается в область низких температур на 160 °С по сравнению с дегидратацией в инертной атмосфере.

На третьем и четвертом этапах согласно термогравиметрическим расчетам происходит восстановление образовавшегося при дегидратации гематита.

Анализ кинетических кривых восстановления и термогравиметрических расчетов показывает, что в ходе металлизации всех образцов α -FeOOH, полученных в разных условиях, наблюдается протекание параллельных процессов: удаление адсорбированной и структурной влаги в интервале температур 120–180 °С. Окончание стадии отщепления структурной воды от гидроксида железа протекает на фоне восстановления образовавшегося Fe_2O_3 до магнетита (третий максимум при температурах 290–350 °С на кинетической кривой восстановления). Восстановление магнетита до железа начинается после восстановления гематита.

Были рассчитаны величины кажущейся энергии активации (E_a), стадий удаления структурной воды (дегидроксилирования) (E_d) и восстановления (E_v) магнетита до железа. Расчет E_a проводили разностно-дифференциальным методом [296; 297].

Значения E_d и E_v составили 43 и 213 кДж/моль соответственно.

Значения E_d несколько выше характерных значений диффузионно-лимитируемых процессов ($E_a < 40$ кДж) [296]. Полученные результаты позволяют предположить, что стадия дегидроксилирования подчиняется смешанному режиму, лимитирующими стадиями которого являются химическая реакция разложения α -FeOOH и диффузия образовавшихся паров воды.

Восстановление Fe_3O_4 характеризуется довольно высокими значениями кажущейся энергии активации. Однако полученные величины не дают оснований предполагать чисто кинетический режим протекания процесса. Предположительно, в этом случае процесс лимитируется как химическим, так и диффузионным звеном.

На рисунке 4.28 представлены микрофотографии нанопорошка железа, полученного из концентрата ЖК (рисунок 4.28 а, б) и окарины ОК (рисунок 4.28 в, г), восстановленных при температуре 400 °С. Как видно из микрофотографий, форма частиц нанопорошков железа близка к сферической. В процессе металлизации частицы заметно укрупняются, образуя агрегаты. Каждая частица соединена с несколькими соседними контактными перешейками.

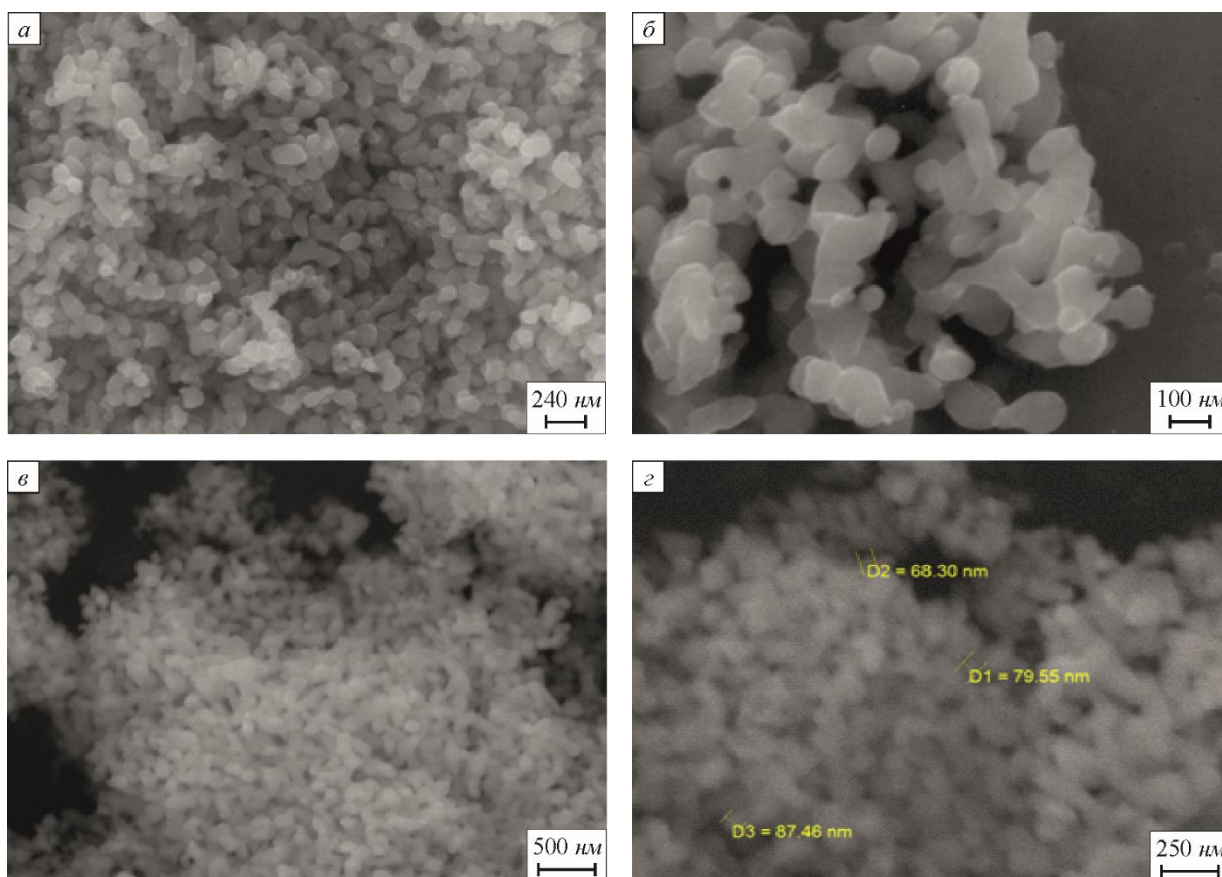


Рисунок 4.28 – Микрофотографии нанопорошка железа, полученного из концентрата ЖК (а, б) и из окалины ОК (в, г)

В таблице 4.14 представлены результаты изучения морфологических характеристик полученных нанопорошков.

Таблица 4.14 – Морфологические характеристики порошков железа, полученных из различного сырья

Параметр	Значение параметра порошка из	
	Индии	Казахстана
Форма частиц	сферическая	сферическая
Удельная площадь поверхности, см ² /г	8,7	9,2
Средний размер агрегатов, нм	72	83

Из приведенных данных видно, что полученные нанопорошки железа обладают одинаковыми (в пределах погрешности определения удельной поверхности) морфологическими характеристиками, что указывает на универсальность разработанной схемы производства и на ее применимость к исходному оксиду железа Fe_2O_3 различного происхождения.

Разработка участка по производству нанопорошка железа

На основании анализа результатов проведенных исследований получена пробная партия нанопорошка железа массой 0,5 кг по схеме, представленной на рисунке 4.29. Свойства полученного порошка представлены в таблице 4.15 и на рисунке 4.30.

По данным атомно-адсорбционного метода химический состав полученного нанопорошка железа следующий: $< 2,8 \% \text{O}_2$; $< 0,0012 \% \text{Co}$; $< 0,07 \% \text{Na}$; $< 0,03 \% \text{Si}$ (по массе).

Таблица 4.15 – Свойства укрупненной партии нанопорошка железа

Параметр	Значение параметра
Удельная поверхность	8,1 м ² /г
Размер агрегатов	94 нм
Средний размер частиц ($D_{\text{шер}}$)	42 нм
Форма частиц	Сферическая
Пикнометрическая плотность	6,1 г/см ³
Насыпная плотность	1,27 г/см ³
Выход продукта	93 %

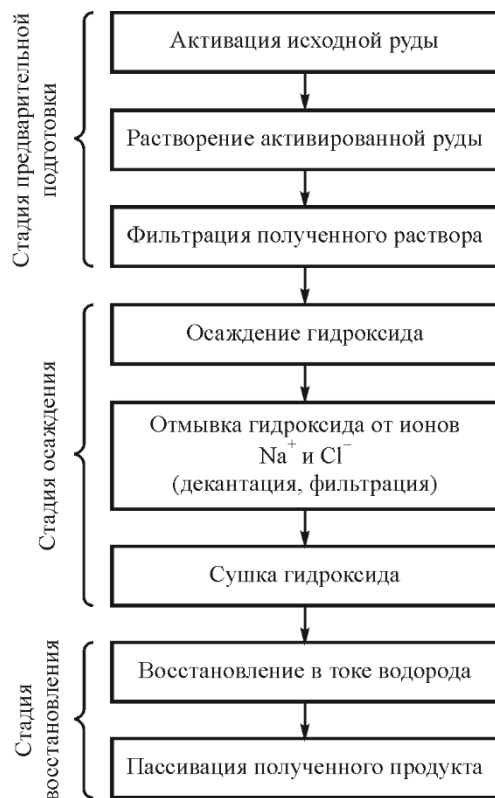


Рисунок 4.29 – Схема получения нанопорошка железа из железной руды и полученного из нее концентрата ЖК



Рисунок 4.30 – Микрофотография нанопорошка железа из укрупненной партии

Выполненная работа дает возможность перейти к разработке участка для производства нанопорошка железа в полупромышленных масштабах.

На рисунке 4.31 представлена схема основных узлов производственного участка по производству укрупненных партий нанодисперсного железа.

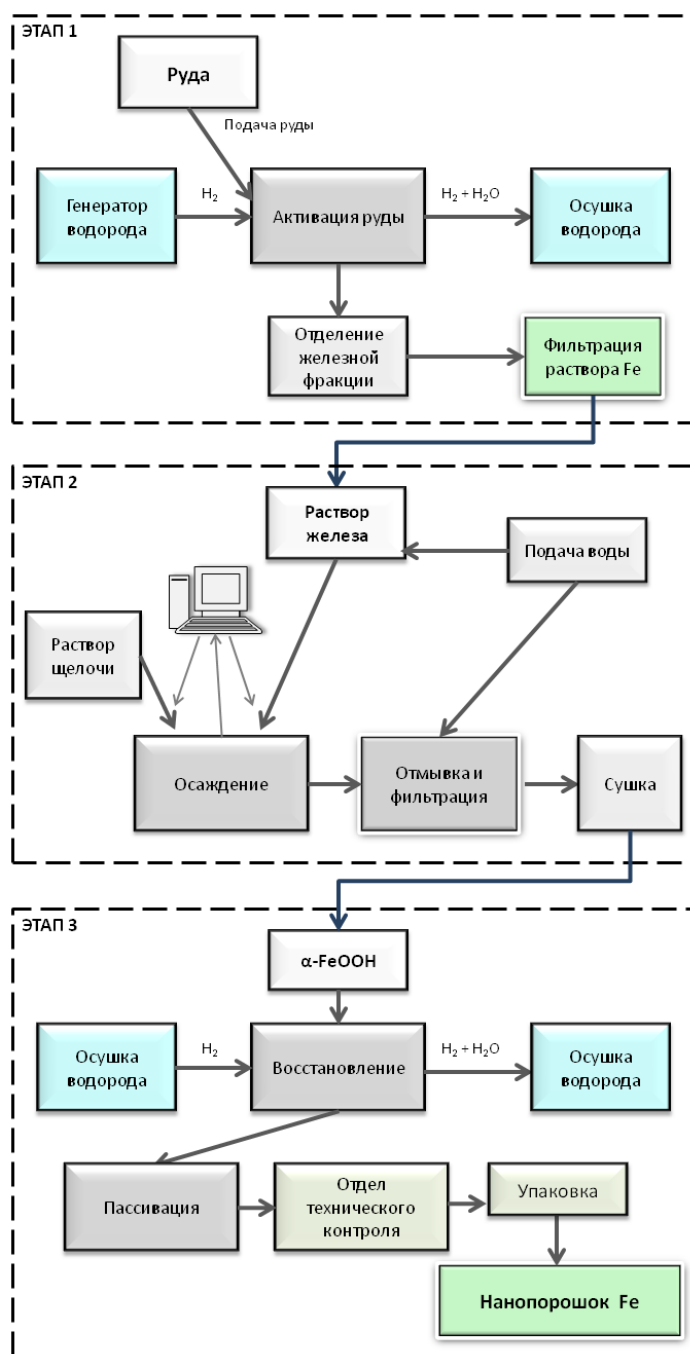


Рисунок 4.31 – Схема участка по получению лабораторных партий нанопорошка железа восстановлением гидроксида

В соответствии с разработанной схемой на первом этапе процесса проводится активирование исходной руды, отделение от примесей железной составляющей и перевод последней в раствор. На следующем этапе осуществляются осаждение, промывка и сушка кислородсодержащего осадка железа. На заключительной стадии проводится восстановление осадка с получением конечного продукта – нанодисперсного железа.

Установленная последовательность превращений и разработанная на этой основе схема получения нанодисперсного порошка железа из железорудного концентрата ЖК, как показано в данном разделе, применима для случаев использования в качестве исходного сырья и других железорудных материалов.

По разработанной схеме получены две укрупненные партии нанопорошка железа – из концентрата ЖК и из окалины ОК. Одна партия была передана заказчику (компании NMDC Ltd) в Индию, а другая – в НАО КазНИТУ им. К.И. Сатпаева для применения в технологии преобразования структуры литого чугуна изделия в твердофазном состоянии.

4.5. Оценочный расчет экономических показателей опытно-промышленного участка по получению нанопорошков группы железа производительностью 1 кг за смену

Оценка расходных показателей осуществлена на примере участка для получения нанопорошков группы железа с расчетной производительностью 1 кг за смену. Для этого требуется лабораторное помещение площадью 48 м², оснащенное вытяжкой. При получении нанопорошков из отходов побочным продуктом являются нерастворившиеся вещества, которые предполагается использовать для получения бетонных блоков.

Для обслуживания участка требуются три сотрудника, которые должны выполнять следующие виды работ: подготовку материалов для осаждения путем активации в АВС в токе водорода, проведение растворения, помещение растворов в емкости и производство бетонных блоков из нерастворившегося осадка, размещение готовых блоков на склад, проведение осаждения, отжим с помощью центрифуги, отмывку осадков методом декантации, сушку гидроксидов на установке распылительной сушки, разложение гидроксидов в сушильном шкафу, загрузку материалов в установку для проведения восстановления, пассивацию, упаковку нанопорошков и размещение готовой продукции на складе.

В таблице 4.17 представлены данные по электропотреблению оборудования. Общее потребление электроэнергии на 1 кг продукта составляет 346,5 кВт. Тариф за 1 кВт электроэнергии для юридических лиц в Москве в феврале 2018 года за 1 кВт составлял 5,38 руб. Таким образом, общая стоимость электричества для производства 1 кг нанопорошка составит 1865,52 руб. Стоимость соляной и азотной кислоты составляет 25 и 33 руб/кг, соответственно. Осадитель Na(OH) продается по цене 90 руб/кг. Стоимость банки для упаковки и этикетки составляет приблизительно 100 руб. Таким образом, стоимость расходных материалов на 1 кг продукта не превышает 2200 руб.

Таблица 4.16 – Характеристики электрооборудования опытно-промышленного участка

№	Оборудование	Количество	Время работы за смену	Электропотребление, кВт/ч	Общее электропотребление
1	Генератор водорода САМ-1	8	8	0,35	22,4
2	Генератор азота	2	8	0,35	5,6
3	АВС	1	1	2	2
4	Дистиллятор	1	8	30	240
5	Установка осаждения NANOCHEM	1	8	1	8
6	Установка распылительной сушки	1	1	2,9	2,9
7	Сушильный шкаф	1	8	1,2	9,6
8	Установка для восстановления на магнитном барабане	1	8	6	48
9	Насос Karcher SP 6 производительностью 200 л/мин	1	0,5	0,5	0,25
10	Освещение помещения	1	8	1	8
				Итого:	346,75

При отпускной цене продукции \$600 за 1 кг или 34 000 руб по курсу на 25.02.18 и работе 5 дней в месяц в среднем получается 23 рабочих дня или общая выручка составит 782 000 руб/месяц.

Побочным продуктом участка являются бетонные блоки, производимые с целью утилизации неперешедших в раствор твердых компонентов, что также может приносить определенный доход.

Фонд заработной платы составляет 40 000 руб на одного сотрудника. С учетом ЕСН 0,26 % и подоходного налога 0,14 % общая выплата в месяц составит 168 000 руб.

При организации участка на базе малого инновационного предприятия с упрощенной системой налогообложения по ставке 0,06 % от выручки. Данные по расходам представлены в таблице 4.17.

Таким образом, чистая прибыль опытного участка без учета амортизации оборудования составит 431 380 руб/месяц или 5 176 560 руб/год.

Примерный перечень и стоимость оборудования представлен в таблице 4.18.

Таблица 4.17 – Расходы и доходы опытно-промышленного участка (в месяц)

№	Расходы	Сумма, руб
1	Расходные материалы	50 600
2	Фонд заработной платы	168 000
3	Аренда	46 000
4	Налоги	46 920
5	Накладные расходы (5%)	39 100
	Итого	350 620

Таблица 4.18 – Список и примерные цены оборудования, необходимого для создания опытно-промышленного участка производительностью 1 кг нанопорошка в смену

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт	Цена, руб	Сумма, руб
1	Аппарат вихревого слоя	1	300 000	300 000
2	Генератор водорода САМ-1	8	130 000	1 040 000
3	Дистиллятор ДЭ-50	1	7 5000	75 000
4	Генератор азота	2	65 000	130 000
6	Установка осаждения NANOCHEM	1	300 000	300 000
7	Установка распылительной сушки	1	3 400 000	3 400 000
8	Сушильный шкаф	1	400 000	400 000
9	Установка для восстановления	1	500 000	500 000
10	Центрифуга	1	1 000 000	1 000 000
12	Насос Karcher SP 6	1	10 000	10 000
13	Емкости	12	5000	60 000
14	Лабораторная посуда		100 000	100 000
15	Лабораторная мебель		150 000	150 000
16	Стеллажи	10	6000	60 000
17	Вибростол для производства бетонных блоков	1	30 000	30 000
18	Упаковочное оборудование	1	60 000	60 000
			Итого	7 615 000

Таким образом, расчеты показывают, что участок производительностью 1 кг НП в день окупается за 1,5–2 года.

Установка для восстановления должна обеспечивать заданную производительность, быть экономичной и работать в непрерывном или полунепрерывном режиме.

Выводы по главе

1. Разработана схема получения нанопорошков вольфрама (H_2WO_4 , WO_3 , W) из пыли, образующейся от заточки твердосплавных инструментов, а также из отходов автоклавного процесса ТГОК, обеспечивающая выход вольфрама до 87 %. Установлено, что частицы вольфрамовой кислоты из отходов имеют пластинчатую форму, из пыли – округлую, причем размеры частиц в обоих случаях составляют менее 100 нм. Частицы оксида вольфрама, восстановленные из пыли, имеют округлую форму, а их размеры находятся в пределах 50–100 нм. Порошок металлического вольфрама, полученного из отхода, состоит из продолговатых округлых частиц размером 90–100 нм, а полученных из пыли – из округлых частиц размером 70–80 нм.

2. Разработана эффективная схема получения молибденовых нанопорошков (MoO_3 , Mo) из отработанных алюмокобальтмолибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов марок АКМ и ГО-70. Молибденовые порошки, полученные по разработанной методике, представляют собой в основном слоистые агрегаты (средний размер 70–480 нм), состоящие из наночастиц размером 20–120 нм. Удельная поверхность получаемых материалов находится в пределах 2,7–8,4 м²/г.

3. Разработана схема получения нанопорошков железа из железорудного сырья индийского месторождения и окалина, полученной регенерацией травильного раствора прокатного производства Республики Казахстан. Разработаны условия предварительной активации исходных железорудных материалов, обеспечивающие полное отделение железосодержащего осадка от примесей. Определены кинетические закономерности дегидратации и восстановления наноразмерных гидроксидов железа, рассчитаны значения энергии активации стадий дегидроксилирования и восстановления оксида железа Fe_3O_4 до железа, установлен механизм металлизации гидроксидов железа в неизотермических условиях.

4. На основании анализа результатов проведенных исследований по влиянию масштабирования: количества исходного концентрата и условий металлизации на дисперсность металлического нанопорошка разработана схема опытного участка по получению лабораторных партий нанопорошка железа; получены две укрупненные партии (по 0,5 кг) нанопорошка железа.

5. Проведен расчет экономических показателей опытного участка по производству нанопорошков с расчетной производительностью 1 кг в день. Показано, что срок окупаемости затрат на запуск участка составляет 1,5–2 года.

5. РАЗРАБОТКА МОДУЛЕЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНОГО БАРАБАНА И ПРОВЕДЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ

5.1. Исследование кинетики восстановления наночастиц на поверхности магнитного барабана

Для установления кинетических зависимостей процесса восстановления Fe_3O_4 (магнетита) в атмосфере водорода на поверхности магнитного барабана был использован НП оксида железа, синтезированный путем обработки $\alpha\text{-FeOOH}$ в токе водорода при температуре 325°C в течение 2 ч. По данным рентгенофазового анализа других фаз, кроме Fe_3O_4 , в образце не обнаружено (см. рисунок 3.3). На микрофотографии видно, что наночастицы магнетита имеют округлую форму с небольшим включением игольчатых структур и образуют хлопьевидные агрегаты (см. рисунок 3.3). Его измеренная удельная поверхность составила $21,7 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц, равному 53 нм.

Для установления кинетических зависимостей в процессах получения наночастиц никеля и кобальта водородом на поверхности магнитного барабана были использованы нанопорошки смешанного оксидно-металлического состава, содержащие $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}$ и $\text{NiO} + \text{Ni}$ с отношением по массе 1:1 и 2:1 соответственно, гомогенизированные с использованием мельницы «Fritsch-Pulverisette 2». В свою очередь, нанопорошки металлического кобальта и никеля были получены с помощью восстановления в неподвижном слое с наложением поля с помощью методики, описанной в главе 2.

Микрофотографии гомогенизированных смесей, представленные на рисунке 5.1, позволяют сделать вывод, что в нанопорошках NiO/Ni и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}$ обе фазы равномерно перемешаны. По данным рентгенофазового анализа (рисунок 5.1), в образцах присутствуют уширенные линии оксидной фазы и линии, соответствующие чистой металлической фазе.

При нанесении порошка на барабан распределение частиц Fe_3O_4 на поверхности составило $0,014 \text{ г}/\text{см}^2$, что соответствует толщине поверхностного слоя 0,2 мм. Удельная поверхностная насыпка составила $0,026 \text{ г}/\text{см}^2$ для кобальта и $0,021 \text{ г}/\text{см}^2$ для никеля, что при значениях насыпной плотности 1,03 и $0,88 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно позволяет оценить среднюю толщину слоя смеси $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Co}$ в 0,25 мм, а $\text{NiO} + \text{Ni}$ в 0,24 мм. Таким образом, во всех случаях слой можно считать тонким.

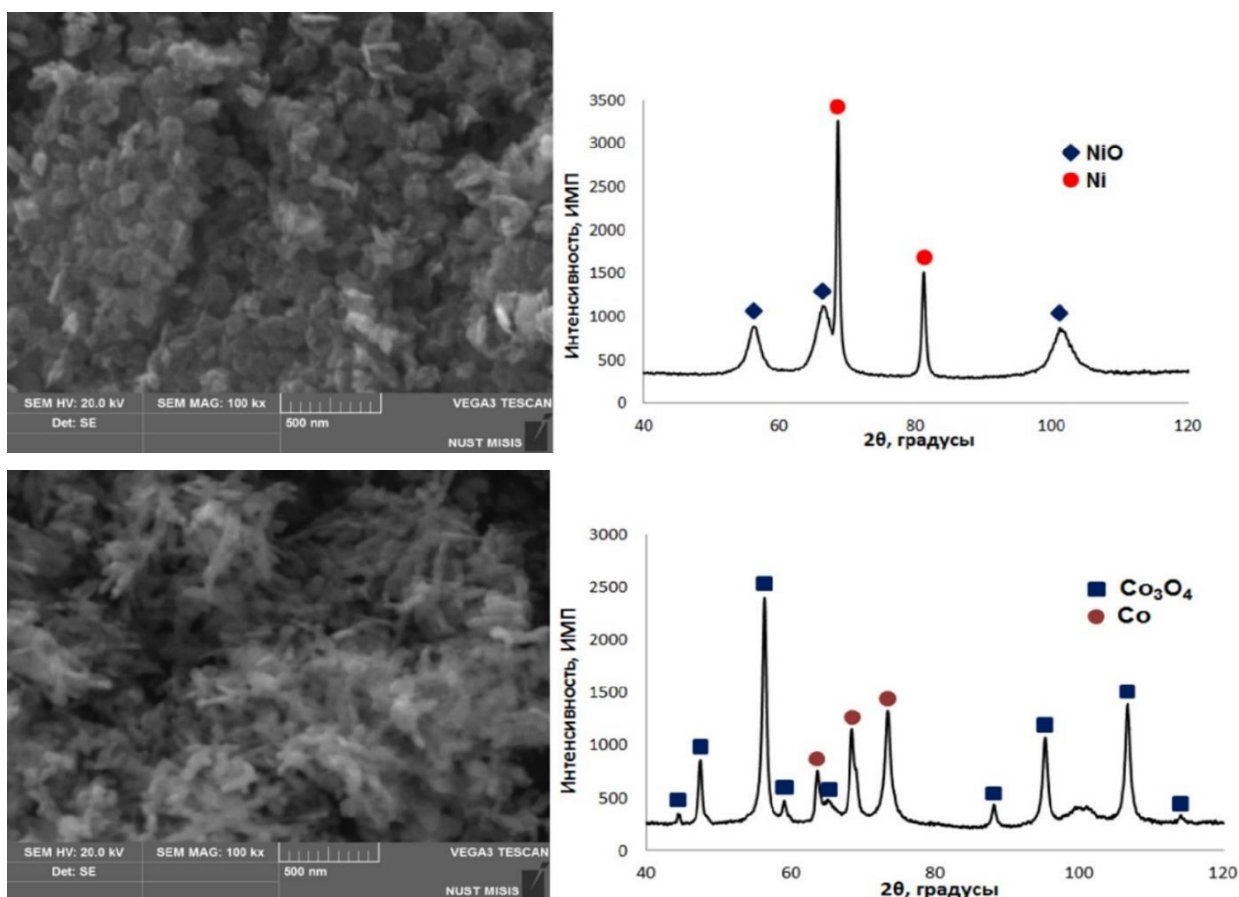


Рисунок 5.1 – СЭМ-изображения и рентгенограммы исходных наноразмерных смесей NiO/Ni и Co₃O₄/Co

На рисунке 5.2 показана схема распределения магнитной индукции и типичная дендритная структура нанопорошка, образованная в результате нанесения. Несмотря на то, что диффузия газа-восстановителя внутри агломератов при определенных параметрах может оказывать существенное влияние на кинетику восстановления, в данном случае, по сравнению с диффузией в пространстве между частицами и внутри самих частиц, ее роль незначительна.

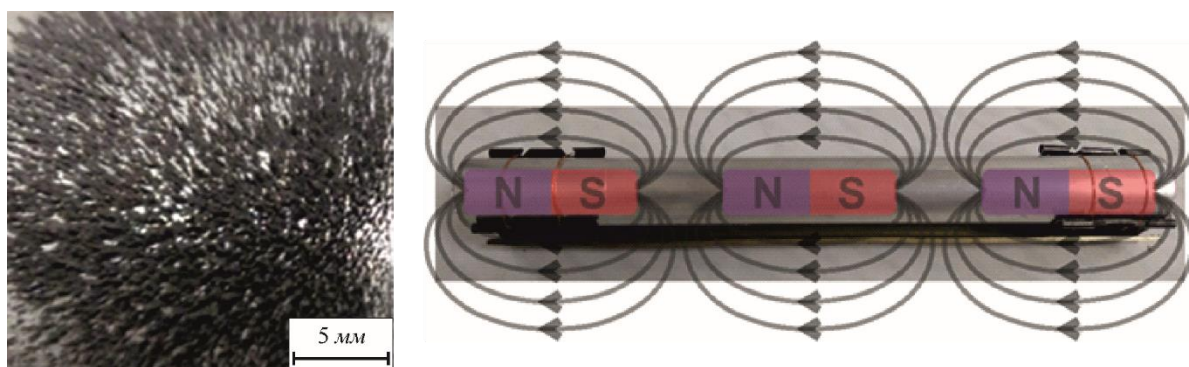


Рисунок 5.2 – Внешний вид наночастиц Fe₃O₄ при их нанесении на поверхность магнитного барабана и схема распределения магнитной индукции

С целью удаления воды, сорбированной на поверхности частиц, непосредственно перед восстановлением каждый из образцов был выдержан в течение получаса при температуре 105 °С.

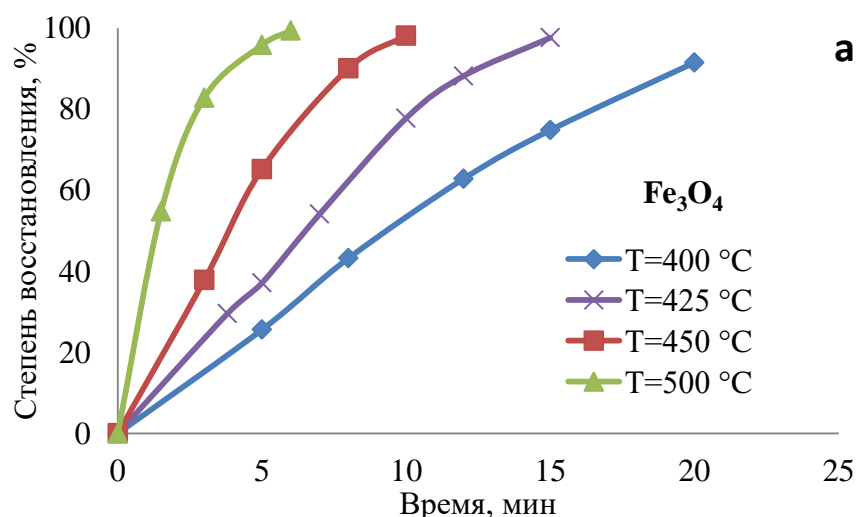
Для установления кинетической зависимости исследуемого процесса использовали гравиметрический метод и данные РФА анализа. Степень превращения образца рассчитывалась по формуле

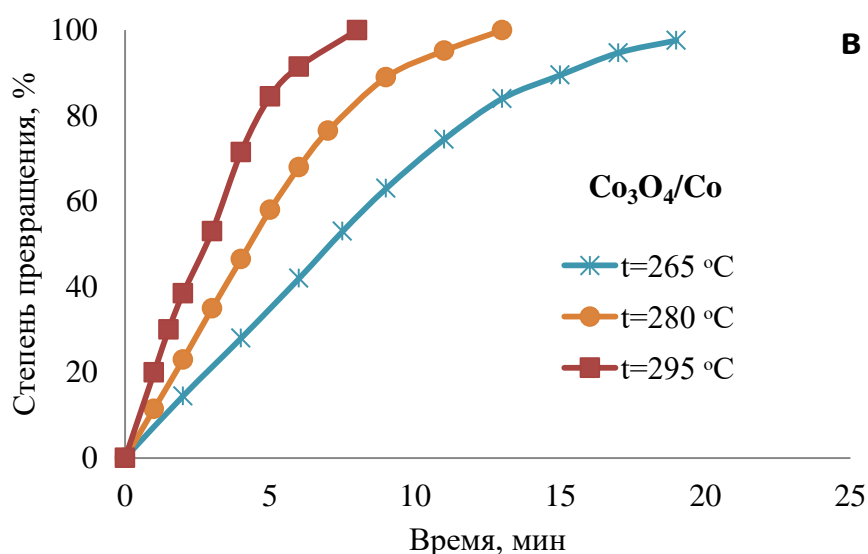
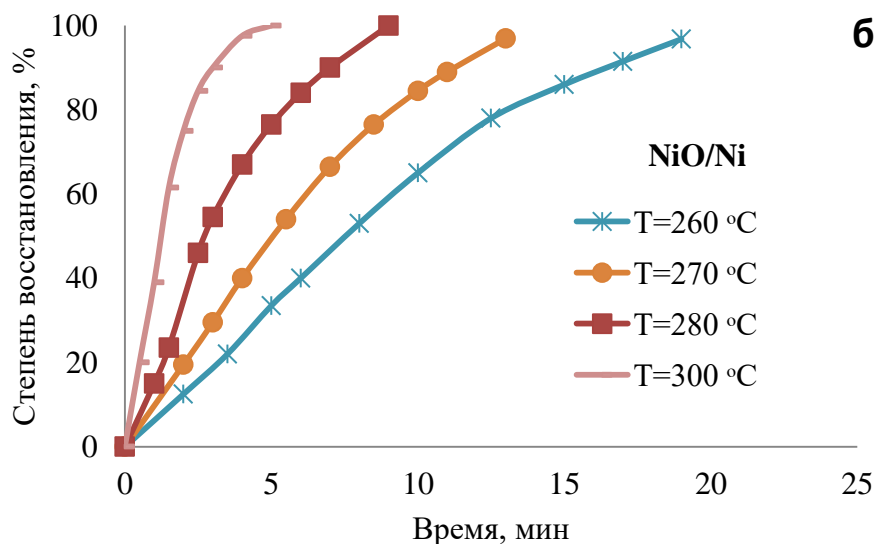
$$\alpha = \frac{\Delta m}{m_0},$$

где Δm – изменение массы образца, г; m_0 – масса кислорода в образце, г.

Из анализа соответствующих кинетических зависимостей (рисунок 5.3 а) определено, что скорость восстановления Fe_3O_4 высока даже при 400 °С. Данные РФА свидетельствуют о том, что в образцах, восстановленных при 450 и 500 °С, содержится чистая фаза металлического железа. В образце, выдержанном при 400 °С в течение 20 мин, обнаружено остаточное содержание оксидной фазы в количестве 5,8 масс. %. Повышение температуры до 450 °С позволяет достичь близкой к 100 % степени восстановления в течение 10 мин.

Кинетические кривые восстановления никеля на поверхности магнитного барабана, представленные на рисунке 5.3 б, показывают, что с незначительным ростом температуры от 260 до 280 °С время протекания реакции снижается с 19 до 9 мин. При достижении температуры 300 °С восстановление протекает в пределах пяти минут, что в 3 – 10 раз быстрее по сравнению с восстановлением в вихревых и неподвижных слоях.





a – Fe₃O₄; *б* – NiO/Ni; *в* – Co₃O₄

Рисунок 5.3. Кинетические кривые восстановления нанопорошков в тонких слоях на поверхности магнитного барабана

При проведении РФА восстановленного Ni при 260 °C в течение 19 мин было обнаружено остаточное количество оксидной фазы (3,6 масс. %). В остальных образцах следов оксидов не обнаружено, что согласуется с данными весового анализа.

Проведение восстановления Co₃O₄ в тонком слое на магнитном барабане также способствует увеличению скорости процесса по сравнению с условиями неподвижного и вихревого слоя, что подтверждается кинетическими кривыми на рисунке 5.3 в. Близкая к полной степень восстановления оксидно-металлической смеси Co₃O₄/Co достигается при 265 °C за 20 мин. С увеличением температуры до 280 °C требуемое время уменьшается до 13 мин, а при достижении 295 °C составляет всего 8 мин. По данным РФА образцы, восстановленные

в режимах 280 °С, 13 мин и 295 °С, 9 мин содержали чистую металлическую фазу, в то время как образец, восстановленный при 260 °С в течение 19 мин, содержал непрореагировавший CoO в количестве 4,1 масс. %.

Таким образом, полученные данные показывают, что восстановление нанопорошков на основе Fe, Ni и Co в тонком слое на поверхности магнитного барабана позволяет на порядок увеличить скорость процесса в сравнении с восстановлением в вихревых и неподвижных слоях с наложением и без магнитного поля.

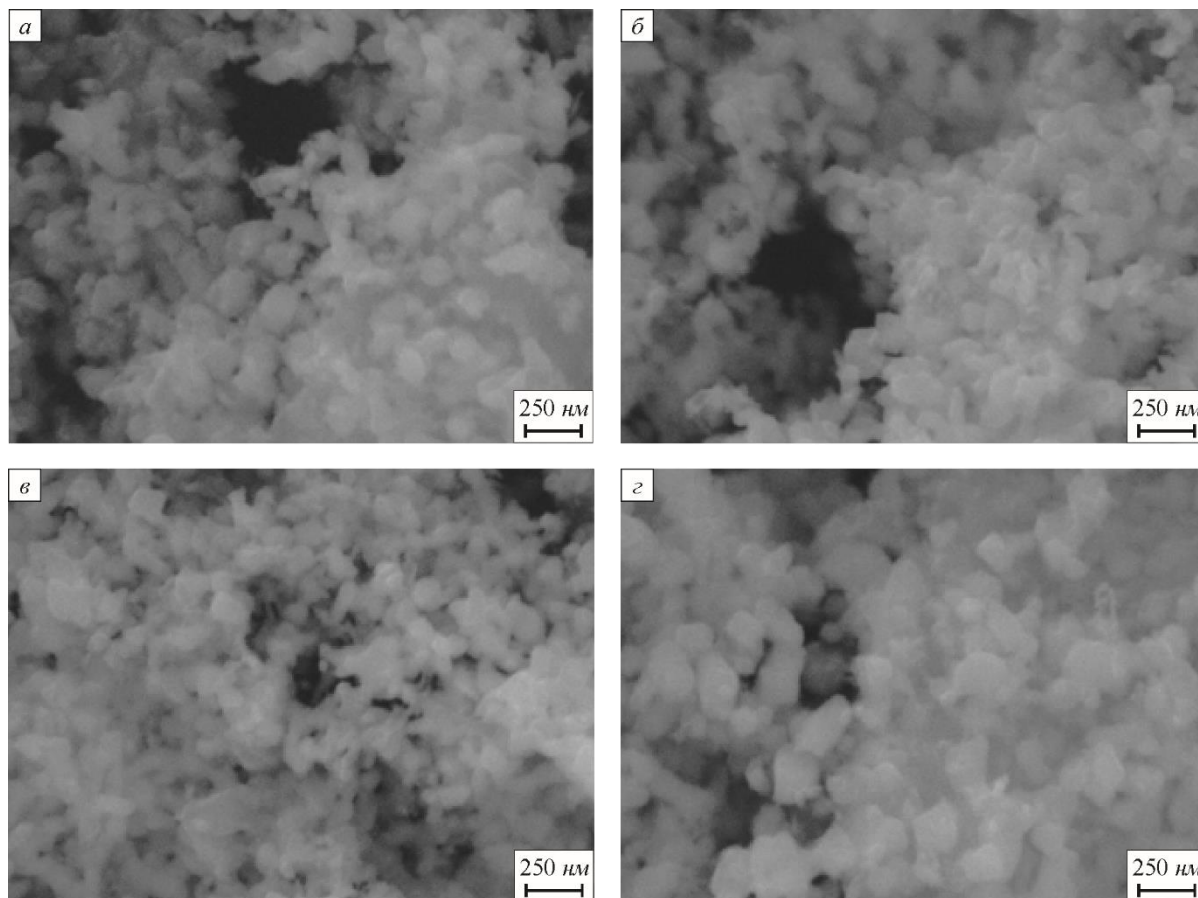
На основе кинетических данных по модели Мак-Кевана были рассчитаны константы скорости процесса k (таблица 5.1) и с помощью уравнения Аррениуса определены значения кажущейся энергии активации E_a в изотермических условиях для Fe_3O_4 , NiO и Co_3O_4 , составившей 81, 93 и 78 кДж/моль соответственно.

Таблица 5.1 – Кинетические параметры восстановления наноразмерных оксидов на поверхности магнитного барабана и дисперсность продуктов восстановления

Материал	Температура, °С	Константа скорости, $k \cdot 10^{13}$, м/с	Время восстановления, мин	Фазовый состав, масс. %	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм
Fe_3O_4	400	108,1	20	94,2 Fe, 5,8 Fe_3O_4	9,3	85
	425	185,4	15	Fe	9,1	84
	450	271,6	10	Fe	9,6	79
	500	716,7	6	Fe	8,1	94
NiO/Ni	260	133,4	19	96,4 Ni, 3,6 NiO	9,5	72
	270	187,3	–	Ni	–	–
	280	301,5	9	Ni	9,8	69
	300	560,8	5	Ni	9,0	75
Co_3O_4/Co	265	140,7	19	4,1 Co, 95,9 CoO	8,9	77
	280	229,6	13	Co	8,5	79
	295	353,7	8	Co	7,6	89

Из микрофотографий на рисунке 5.4 видно, что продуктом восстановления Fe_3O_4 являются сферические частицы, склонные к агрегации. Следует отметить, что продолжительность процесса, в том числе при низких температурах, оказывает существенное влияние на агрегацию и рост частиц. Так образцы, полученные в режимах 450 °С, 10 мин и 425 °С, 15 мин, демонстрируют более высокую дисперсность по сравнению с образцами, полученными при 400 °С, 20 мин и 500 °С, 6 мин, как показано в таблице 5.1. Все это говорит

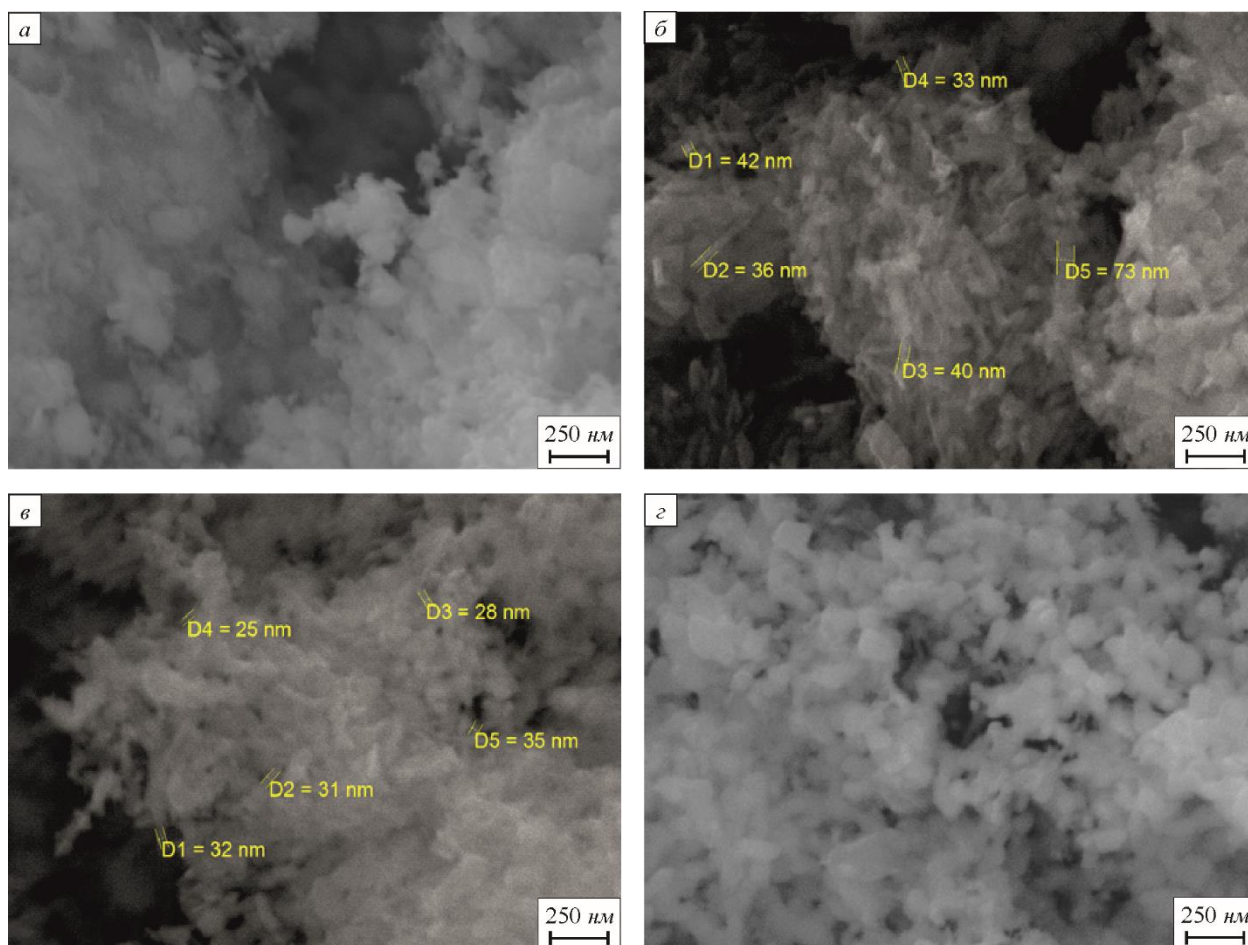
о том, что подбор режима процесса позволяет добиться не только высокой скорости восстановления, но и эффективно влиять на дисперсность продукта.



a – 400 °C, 20 мин; *б* – 425 °C, 15 мин; *в* – 450 °C, 10 мин; *з* – 500 °C, 6 мин

Рисунок 5.4 – СЭМ-изображения нанопорошков железа, восстановленных на поверхности магнитного барабана

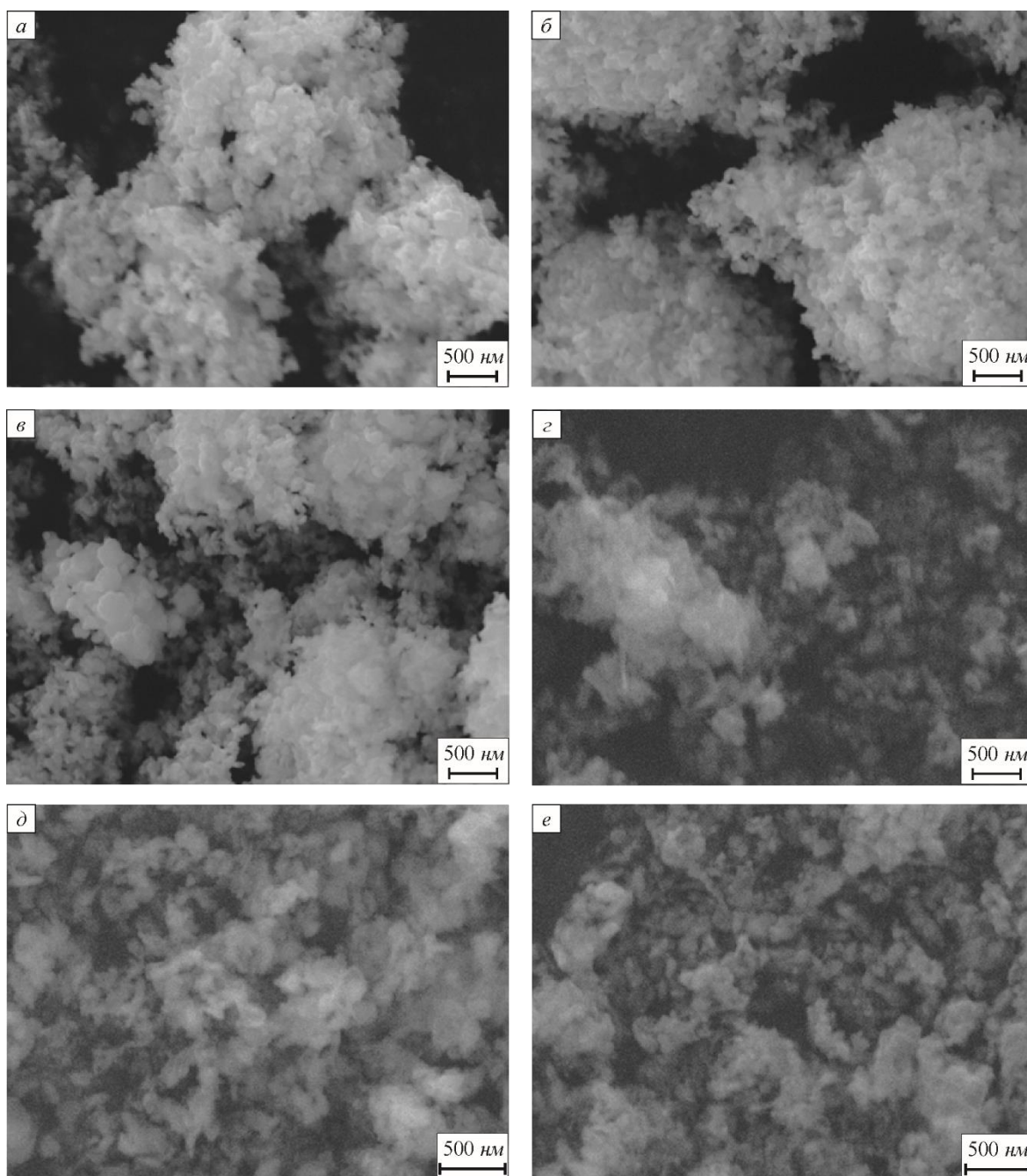
Отдельное внимание стоит уделить эволюции морфологии частиц в ходе восстановления. Наночастицы Fe_3O_4 , наносимые на барабан, имели форму, близкую к сферической (рисунок 5.5 *a*), однако с течением времени в результате восстановления их форма становится игольчатой (рисунок 5.5 *б*). Спустя дополнительное время наблюдается рост и переход в игольчато-округлую форму (рисунок 5.5 *в*). Это может быть объяснено следующим образом. Поскольку в начальный момент времени происходит упорядочение частиц, связанное с выстраиванием их вдоль линий магнитного поля, то на следующем этапе наночастицы агрегируют и растут, стремясь уменьшить свободную энергию Гиббса. На заключительной стадии под действием потока веществ вокруг центра тяжести в результате поверхностной диффузии они скругляются и окончательно принимают форму, близкую к сферической (рисунок 5.5 *з*).



а – исходный Fe_3O_4 ; *б* – $\alpha = 23\%$, *в* – $\alpha = 59\%$, *г* – $\alpha = 100\%$

Рисунок 5.5 – Микрофотографии нанопорошков на основе железа с разной степенью восстановления

Анализ микрофотографий нанопорошков Ni (рисунок 5.6 *а–в*) позволяет предположить, что наночастицы Ni, восстановленные на поверхности магнитного барабана при $260\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 19 мин, образуют агрегаты сферической формы размером $1 - 2\text{ мкм}$, состоящие из нескольких сотен наночастиц размером $70 - 100\text{ нм}$ (рисунок 5.6 *а*).



$a - \text{Ni}, T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}, 19\text{ мин}; б - \text{Ni}, T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}, 9\text{ мин}; в - \text{Ni}, T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}, 5\text{ мин};$
 $г - \text{Co}, T = 265\text{ }^{\circ}\text{C}, 19\text{ мин}; д - \text{Co}, T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}, 13\text{ мин}; е - \text{Co}, T = 296\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ мин}$
 Рисунок 5.6 – Микрофотографии нанопорошков Co и Ni, восстановленных на поверхности магнитного барабана

Увеличение температуры до $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и уменьшение времени до 9 мин привело к росту размеров агрегатов в два раза, но средний размер наночастиц практически не изменился (рисунок 5.6 б). В структуре НП Ni, полученных при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, также имеются агрегаты, состоящие из более крупных частиц, но отсутствует ярко выраженная сферичность (рисунок 5.6 в). Данное явление можно объяснить действием постоянного магнитного поля на

магнитные частицы никеля. При температуре 300 °С движущая сила коагуляции увеличивается и нивелирует влияние магнитного поля.

Частицы НП Со (рисунок 5.6 *з–е*) представляют собой структуры, близкие по форме к сферам или сфероидам, но уже при 295 °С возможно получение преимущественно сферических частиц, но большего размера.

5.2. Разработка установки непрерывного действия для восстановления нанопорошков металлов группы железа

На основании результатов проведенных выше исследований была разработана конструкция модуля для проведения восстановления нанопорошков оксидов на поверхности магнитного барабана в тонком слое в токе водорода в непрерывном режиме.

Модуль состоит из двух основных зон (рисунок 5.7). В первой из них происходит восстановление, а во второй конечный продукт подвергается пассивации. Шнековая подача прекурсора позволяет по мере расхода добавлять порошок в бункер, где он подвосстанавливается и прилипает на вращающийся магнитный барабан. Равномерность покрытия достигается за счет использования лезвия, счищающего лишний порошок. Конечный продукт собирается с помощью коллектора и отправляется в камеру пассивации.

Работа данной установки включает в себя следующие основные стадии. При открытии затвора происходит подача порошка оксида с тигля. Дальнейшее его восстановление в токе водорода приводит к получению фазы магнетита для железа или ядро-оболочечной структуры для Me/MeO_x никеля или кобальта. Данные недовосстановленные структуры являются магнитными частицами, и таким образом, при достижении некой критической массы, под действием магнитного поля начинается их переход на магнитный вращающийся барабан.

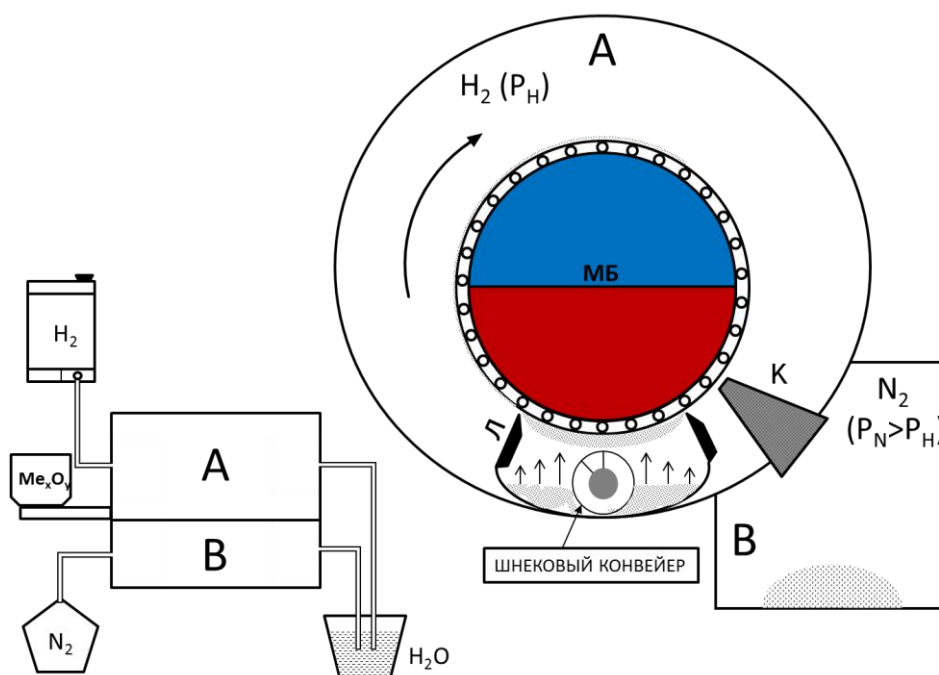


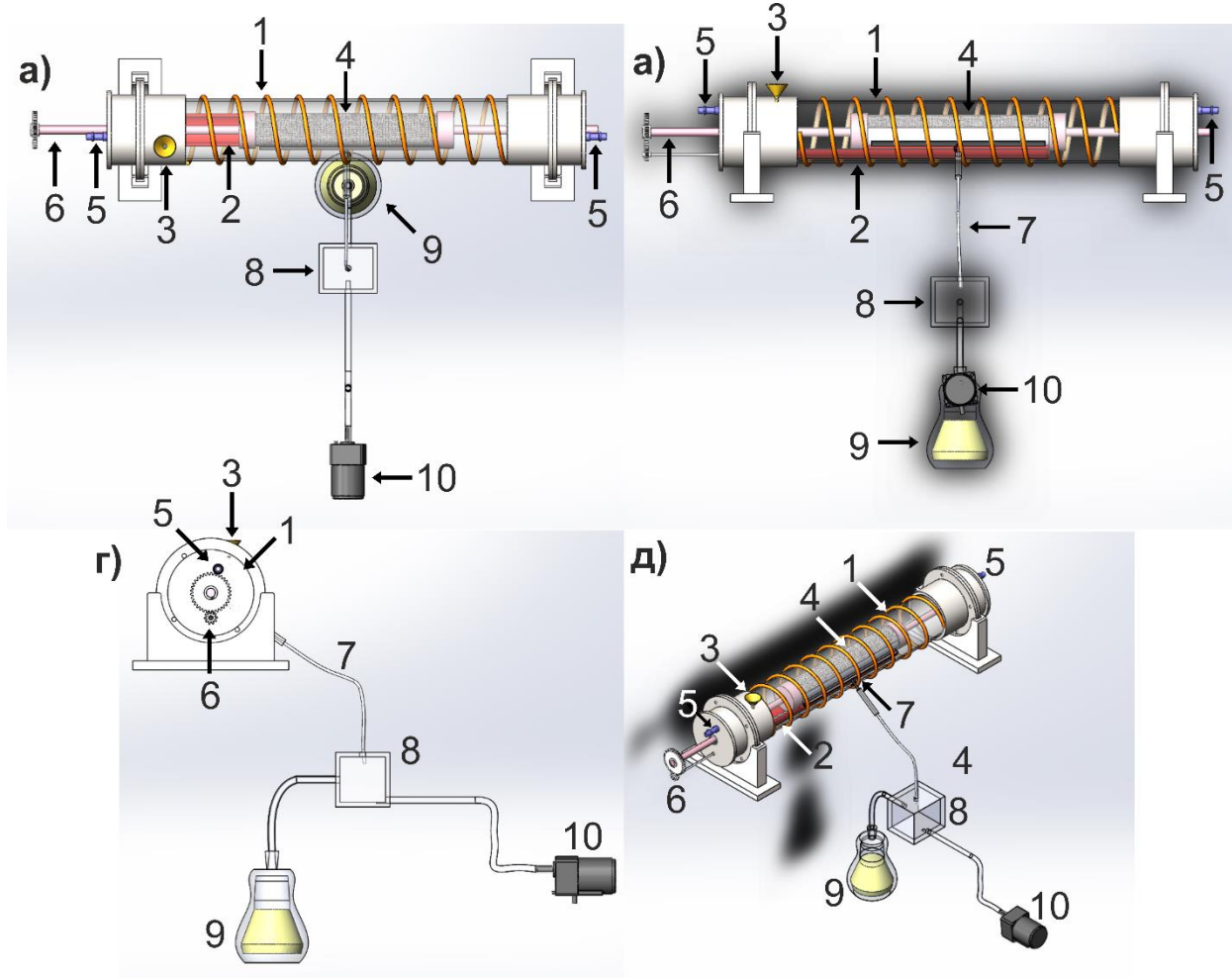
Рисунок 5.7 – Принципиальная схема инновационной установки с вращающим магнитным барабаном для получения нанопорошков металлических Ni, Co и Fe

Скорость вращения барабана подобрана таким образом, чтобы к моменту прохождения коллектора восстановление оксидной фазы было полным. После снятия НП металла отправляется в зону пассивации азотом, нагнетаемым туда генератором азота, позволяющим контролировать выходное давление газа. Вместо генератора азота допускается использование технического азота из баллона или испарившегося жидкого азота из сосуда Дьюара.

На рисунке 5.8 представлен вид 3D разработанной установки.

К преимуществам данного метода можно отнести следующее:

- продукты восстановления, находящиеся в тигле, не испытывают критического влияния диффузионного слоя, так как последний удаляется с переходом его на магнитный барабан для последующего восстановления;
- уменьшение толщины слоя способствует повышению скорости восстановления, следовательно, снижает время, требуемое для протекания реакции. Это, в свою очередь, позволяет получить нанопорошки металлов с высокой дисперсностью и однородностью конечного продукта;
- вариативность, обеспечиваемая возможностью увеличения или уменьшения толщины слоя, дает возможность оптимизировать параметры для восстановления максимального количества порошка с минимальными временными затратами;
- непрерывность процесса получения НП металлов.



а – вид сверху; *б* – фронтальный вид; *в* – боковой вид; *г* – изометрическое изображение

Рисунок 5.8 – Установка для восстановления на магнитном вращающемся барабане:

1 – трубчатая печь; *2* – тигель; *3* – воронка для введения порошка с затвором;
4 – вращающийся барабан; *5* – вход и выход водорода; *6* – шнек мотора; *7* – коллектор;
8 – камера пассивации; *9* – жидкий азот; *10* – насос

Таким образом, очевидно, что существенное увеличение производительности высокодисперсных НП металлов группы железа может быть достигнуто с использованием меньших временных затрат.

Для оценки производительности процесса примем его длину равной l (м), а радиус R . Удельная поверхностная засыпка при прохождении лезвия составит γ_0 (кг/м²). Положение коллектора определено углом α (град), составленным вертикалью и прямой ОА (рисунок 5.9).

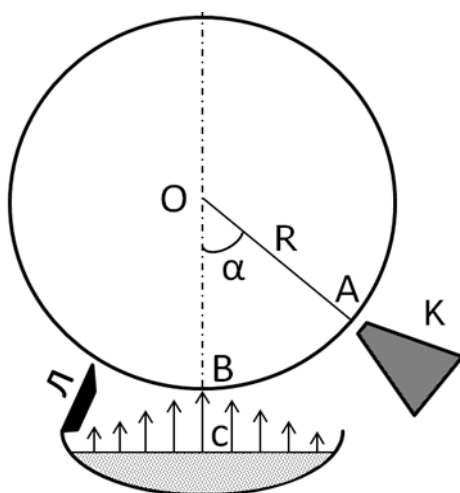


Рисунок 5.9 – Принципиальный чертеж для расчета производительности установки по восстановлению наночастиц металлов на вращающемся магнитном барабане

Пусть t – время, которое требуется для полного восстановления при заданном режиме, тогда очевидно, что требуемая скорость может быть определена по формуле

$$V = (2\pi - \alpha)R/t. \quad (5.1)$$

Откуда легко получить, что производительность Π может быть рассчитана по формуле

$$\Pi = (2\pi - \alpha)R\gamma_0 l/t. \quad (5.2)$$

Исходя из этой зависимости, были проведены расчет и сравнение производительности нанопорошков железа выбранным методом при 400 °С и различных параметрах установки. Данные расчета представлены в таблице 5.2.

Таким образом, разработанный модуль в настоящее время имеет самую высокую производительность по сравнению с имеющимся в наличии оборудованием. Модуль имеет размеры 40×300 мм, что позволяет собирать в одной установке до 100 штук и выйти на опытно-промышленный объем производства 1 кг или более за смену 8 ч.

Как было показано выше, полученные нанопорошки ввиду высокой поверхностной энергии собраны в агрегаты, что затрудняет их использование на практике.

Таблица 5.2 – Сравнение расчетной производительности для различных режимов получения наночастиц железа при 400 °С

Способ восстановления	Размерные параметры $R \times I$, мм×мм	Масса одной загрузки исходного материала, г	Длительность восстановления τ , мин	Масса полученного продукта (НП Fe), г/загрузку	Производительность без учета прерывности процесса, г/ч
Горизонтальная печь (прерывный процесс)	25×350	20 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	150	14	5,6
АВС (прерывный процесс)	25×350	20 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	70	14	12,0
Вертикальная печь (прерывный процесс)	40×300	60 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	180	42	14,0
Установка с ВМБ (непрерывный процесс)	40×300 $\alpha = \pi/4$	$(\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4 = 0,014 \text{ г/см}^2)$	25	—	16,1

5.3. Разработка аппарата с вихревым слоем и методики наномодифицирования

Как было показано выше, получение нанопорошков металлов из железорудного и вторичного сырья, а также из отходов нефтехимического производства, может быть перспективным как с экологической, так и с экономической точек зрения. Процесс извлечения годных к переработке материалов возможно интенсифицировать путем их обработки в рабочей зоне аппарата с вихревым слоем, в результате чего достигается более высокая степень измельчения с последующей так называемой активацией металлосодержащей фракции. В промышленных объемах введение этой дополнительной стадии может значительно повысить эффективность процесса извлечения, несмотря на то, что требуется создание дополнительного участка по обработке металлосодержащего сырья. В настоящее время примеров такого использования в промышленности нет из-за отсутствия технологических решений. Кроме того, аппараты вихревого слоя позволяют производить смешение и гомогенизацию сыпучих смесей с гораздо большей эффективностью, чем применение устройств типа «пьяная бочка» либо планетарная мельница и т. д. Опыт работы на установке УАП-3 (рисунок 5.10) позволил сформировать список требований, предъявляемых к установке, и предложения по расширению функционала для более эффективного ее использования в лабораторных и полупромышленных условиях.



Рисунок 5.10 – Аппарат вихревого слоя УАП-3

Целью являлась разработка аппарата с вихревым слоем с возможностью варьирования температуры и газовой среды в рабочей зоне аппарата, работающего в полунепрерывном режиме. Помимо этого, устройство позволяет проводить высокоскоростное смешение любых сухих компонентов с сильно отличающейся друг от друга дисперсностью. Новая конструкция аппарата с вихревым слоем перспективна с точки зрения задачи модифицирования сухих сыпучих микронных смесей с наночастицами различной природы и назначения. В частности, поиск решения задачи наномодифицирования огнеупорных материалов осуществлялся совместно с инженерами НПП «Интор» г. Новочеркасск по заказу ПАО «Северсталь» г. Череповец.

В ходе работы над поставленной задачей выявлено, что традиционные устройства не способны обеспечить гомогенное смешение полидисперсных материалов, когда один из компонентов отличается по своему гранулометрическому составу на несколько порядков. В процессе смешения неизбежно возникают трудности с сегрегацией или расслоением сыпучей массы на крупно- и мелкодисперсную составляющие. Анализ рынка оборудования, предназначенного для целей автоматического дозирования, выявил проблему отсутствия технологических решений дозирования наночастиц. В связи с этим, актуальным является вопрос разработки технологического процесса и оборудования, позволяющего производить наномодифицирование смесей различного назначения при заданной температуре с микродозированием высокодисперсных материалов.

Проведенная технико-экономическая оценка показателей рентабельности производства оборудования для получения металлизированных наночастиц и сухих керамических смесей показала перспективность разработок в данном направлении. По техническому заданию и составленной эскизной документации совместно с НПП «Интор» г. Новочеркасск разработана установка вихревой электромагнитной гомогенизации «ABC-80»,

позволяющая осуществлять смешение и механоэнергетическую обработку материалов любой природы с использованием магнитных рабочих тел различной формы. При этом обработка может быть осуществлена как при нагреве до 750 °С, так и при охлаждении рабочей зоны до отрицательных температур (до –120 °С). Помимо воздушной среды, в рабочей зоне аппарата может создаваться как инертная, так и химически активная газовая среда, есть возможность создания вакуума или жидкофазной среды с вязкостью до 500 сП, а также избыточного давления.

Следует отметить, что разработанная установка, в отличие от устаревшей УАП-3, ранее используемой для проведения экспериментов, содержит в себе многоконтурную обмотку, повышающую эффективность использования электрического тока, что исключает перегрев обмотки и необходимость принудительного водяного охлаждения.

Индуктор представляет собой статор асинхронного двигателя, отличаясь от стандартного статора показателями параметров зубцового слоя и обмотки.

Проведенные эксперименты показали, что наиболее эффективным является применение двухполюсных трехфазных индукторов с обмоткой в один слой. При такой компоновке (по схеме звезда) достигается максимальная однородность магнитного поля.

Произведен расчет магнитного поля в рабочей камере в квазистационарном режиме. Уравнения квазистационарного магнитного поля без учета вихревых токов в стали имеют вид [298]:

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j}; \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \operatorname{div} \vec{B} = 0; \operatorname{div} \vec{D} = 0; \vec{B} = \mu \vec{H}; \vec{D} = \varepsilon \vec{E},$$

где H – напряженность магнитного поля, А/м; E – напряженность электрического поля, В/м; j – плотность тока, А/м²; B – вектор магнитной индукции, Тл; t – время, с; D – вектор электрической индукции; Кл/м²; μ – магнитная постоянная, Н/А²; ε – электрическая постоянная, Ф/м.

Обмотки подключены к источнику с фазными напряжениями:

$$u_A(t) = \sqrt{2}U_{\phi} \sin(\omega t); u_B(t) = \sqrt{2}U_{\phi} \sin(\omega t - 120^\circ); u_C(t) = \sqrt{2}U_{\phi} \sin(\omega t - 240^\circ),$$

где U – напряжение соответствующей фазы, В; t – время, с; $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, рад/с.

Токи в фазах:

$$i_A(t) = I_m \sin(\omega t - \varphi); i_B(t) = I_m \sin(\omega t - 120^\circ - \varphi),$$

где I – сила тока в соответствующей фазе, А; ψ – начальная фаза синусоидального тока.

Расчет поля произведен методом конечных элементов для момента времени, когда

$$I_{A_m} w = I_m w = \frac{r_B}{\mu_0} |\vec{B}|; I_{B_m} w = -0,5 I_m w; I_{C_m} w = -0,5 I_m w,$$

где w – число витков.

Далее находим B_{cp} на линии Oy в рабочей камере ($r \leq r_B$) и сравниваем с заданным значением B .

При расчете вращающегося магнитного поля, определении токов и числа витков w катушек и магнитной индукции в рабочей зоне необходимо решать уравнения магнитного поля и уравнения электрических цепей:

$$u_A(t) = i_A(t) R_A + \frac{d\psi_A}{dt}; u_B(t) = i_B(t) R_B + \frac{d\psi_B}{dt}; u_C(t) = i_C(t) R_C + \frac{d\psi_C}{dt}.$$

Здесь $R_A = R_B = R_C = R = \rho \frac{wl_{cp}}{S_{пр}}$, где l_{cp} – средняя длина катушек; ρ – удельное электрическое сопротивление меди; $S_{пр}$ – сечение провода, $S_{пр} = I_{\phi} / j$.

Потокоцепления ψ_A , ψ_B и ψ_C определяются расчетом магнитного поля.

При этом необходимо выполнить следующие условия: количество ампер-витков катушек при амплитудном значении токов должно быть равно Φ_m :

$$I_m w = \Phi_m = \frac{r_B}{\mu_0} |\vec{B}|.$$

Учитывая, что ψ_A , ψ_B и ψ_C пропорциональны w^2 , имеем нелинейную задачу. Решим задачу синтеза конкретного индуктора со следующими исходными данными: $d = 110$ мм; $H_{pz} = 450$ мм; $\delta = 1$ мм; $B_{cp}^* = 0,1$ Тл; питающая сеть переменного тока 380/220 В; $f = 50$ Гц; $m = 3$; $j = 3$ А/мм²; $2p = 2$; $k_3 = 0,7$.

Этап 1. Определение скалярного магнитного потенциала на поверхности рабочей камеры при $r_B = \frac{d + 2\delta}{2} = \frac{110 + 2 \cdot 1}{2} = 56$ мм,

где r – радиус намотки витков, мм; d – диаметр намотки, мм.

Принимаем $B_{\text{ср}} = 0,11$ Тл, тогда

$$\Phi_{\text{м}} = \frac{r_{\text{м}}}{\mu_0} |\vec{B}| = \frac{0,056}{4\pi \cdot 10^{-7}} 0,11 = 4900 \text{ А}.$$

Таким образом, ампер-витки каждой катушки обмотки должны быть равными $I_{\text{м}} w = 4900 \text{ А}$.

Этап 2. Синтез геометрии индуктора индуктора № 1.

Принимаем $h = 10$ мм.

Ширина зубцов и минимальная ширина пазов

$$b_{\text{з}} = b_{\text{п}} = \frac{\pi d_{\text{в}}}{2z} = \frac{3,1416 \cdot 112}{2 \cdot 6} = 29,3 \text{ мм},$$

где $b_{\text{з}}$ и $b_{\text{п}}$ – ширина зубцов и пазов в схеме намотки.

Сечение катушки в первом варианте обмотки $S_{\text{кат}} = \frac{\Phi_{\text{м}}}{jk_{\text{з}}} = \frac{4900}{3 \cdot 0,7} = 2333,3 \text{ м}^2$.

Расчетное значение высоты зубцов составило: $H = 70,5$ мм.

Внешний диаметр индуктора № 1

$$D_{\text{в}} = 2(r_{\text{в}} + H + h) = 2(56 + 70,5 + 10) = 280 \text{ мм}.$$

Этап 3. Задаемся ампер-витками в катушках фаз:

$$I_{A_{\text{м}}} w = 4900 \text{ А}; I_{B_{\text{м}}} w = -2450 \text{ А}; I_{C_{\text{м}}} w = -2450 \text{ А}.$$

Для реальной конструкции в результате расчета поля методом конечных элементов получаем $B_{\text{ср}} = 0,11$ Тл.

Отклонение от заданного значения $B_{\text{ср}}^*$

$$\delta(B_{\text{ср}}) = \frac{|B_{\text{ср}} - B_{\text{ср}}^*|}{B_{\text{ср}}^*} 100 = \frac{|0,11 - 0,1|}{0,1} 100 = 10 \text{ \%}.$$

Этап 4. Расчет вращающегося магнитного поля. Определение токов и числа витков w катушек и магнитной индукции в рабочей зоне $\tilde{B}_{\text{ср}}$.

Активное сопротивление фазы

$$R = 2\rho \frac{wl_{cp}}{S_{пр}} = 0,12 \text{ Ом.}$$

Здесь $\rho = 0,0178 \text{ ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$; $l_{cp} = 980 \text{ мм}$; $w = 75$; $S_{пр} = \frac{\Phi_m}{jw} = \frac{4900}{3 \cdot 75} = 21,78 \text{ мм}^2$.

Задаваясь напряжением $u_m = \sqrt{2} \cdot 220 \text{ В}$ для схемы включения, содержащей емкости величиной 525 мкФ , определяем токи фаз (амплитудное значение) с помощью пакета прикладных программ: $I_{A_m} = 66,7 \text{ А}$; $I_{B_m} = 65,3 \text{ А}$; $I_{C_m} = 65,2 \text{ А}$; а также токи электрической сети: $Is_{A_m} = 15,4 \text{ А}$; $Is_{B_m} = 15,0 \text{ А}$; $Is_{C_m} = 14,9 \text{ А}$.

Аналогично проводим расчеты и для индукторов номер два и три.

Говоря непосредственно о конструкции аппарата, следует отметить, что данное технологическое решение позволяет проводить гомогенизацию материалов различного объема от 50 до 500 мл. При этом не рекомендуется превышать длительность процесса более 10 мин без дополнительного охлаждения контура обмотки любым известным теплоносителем при нагреве до максимальной температуры $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Крышка реактора выполнена легкоъемной, так как при работе с УАП-3 из-за расширения резьбы загрузочной крышки при нагревании открытие реактора вызывало затруднения. Все процессы автоматизированы, аппарат полностью управляется оператором исключительно со стойки управления за исключением загрузки. Установка позволяет осуществлять выбор экспериментальных условий непосредственно в ходе эксперимента. В таблице 5.3 представлены технические характеристики опытной установки АВС-80.

Таблица 5.3 – Технические характеристики опытной установки АВС-80

№ п/п	Техническая характеристика	Ед. изм.	Величина
1	Напряжение питания	В	380
2	Потребляемый ток	А	7,2
3	Температура рабочей зоны	$^\circ\text{C}$	$-120 \dots 750$
4	Диаметр рабочей зоны	мм	70
5	Объем реактора	л	0,5–0,75
6	Индукция магнитного поля	Тл	0,1
7	Температура поверхности изделия	$^\circ\text{C}$	55
8	Масса обрабатываемого материала	кг	Не менее 0,5

Подробный чертеж основного электромагнитного агрегата установки АВС-80 показан на рисунке 5.11. Индуктор представляет собой трехфазный электромагнит, размещенный на магнитопроводе, выполненном из трансформаторной стали. Конструкция смонтирована на системе коаксиально сваренных труб. В пространстве между трубами расположены трубки, необходимые для вакуумирования и подачи газов. Энергомеханическая обработка проводится в полости трубы меньшего диаметра. Для удобства эксплуатации электромагнитная катушка размещена на монтажной стойке совместно с пультом управления и силовой установкой (рисунок 5.12).

На рисунке 5.13 показан извлекаемый реактор, конструкция которого позволяет внедрять в рабочую зону аппарата нагревательный элемент, чего ранее было невозможно сделать при работе с УАП-3. Конструкция стакана-реактора выполнена таким образом, чтобы в процессе механообработки материалов была возможность одновременно выполнять как нагрев реакционной зоны, так и подачу газов различного назначения в нее через специально разработанный газовый питатель с улавливающей сеткой. Выбор коаксиального расположения нагревателя обусловлен тем, что основные процессы при использовании аппарата с вихревым слоем происходят на стенке стакана в так называемом вихревом слое, создаваемом быстродвижущимися ферромагнитными рабочими телами. Данная конструкция позволяет осуществлять непрерывную работу аппарата в течение суток и более, что было невозможно при работе с УАП-3, из-за перегрева обмотки которого процесс приходилось останавливать или использовать большое количество теплоносителя, снижая рентабельность технологического цикла.

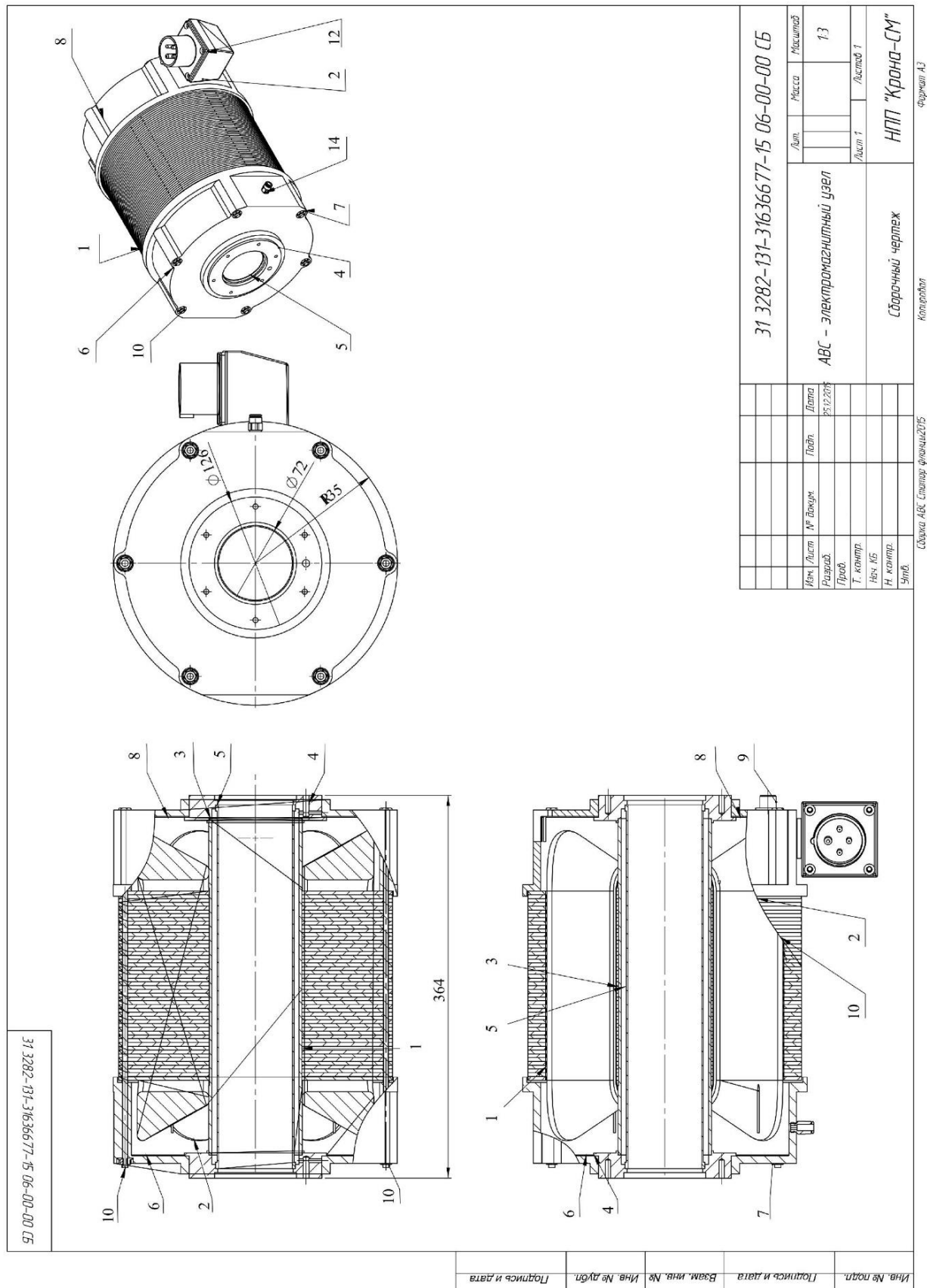
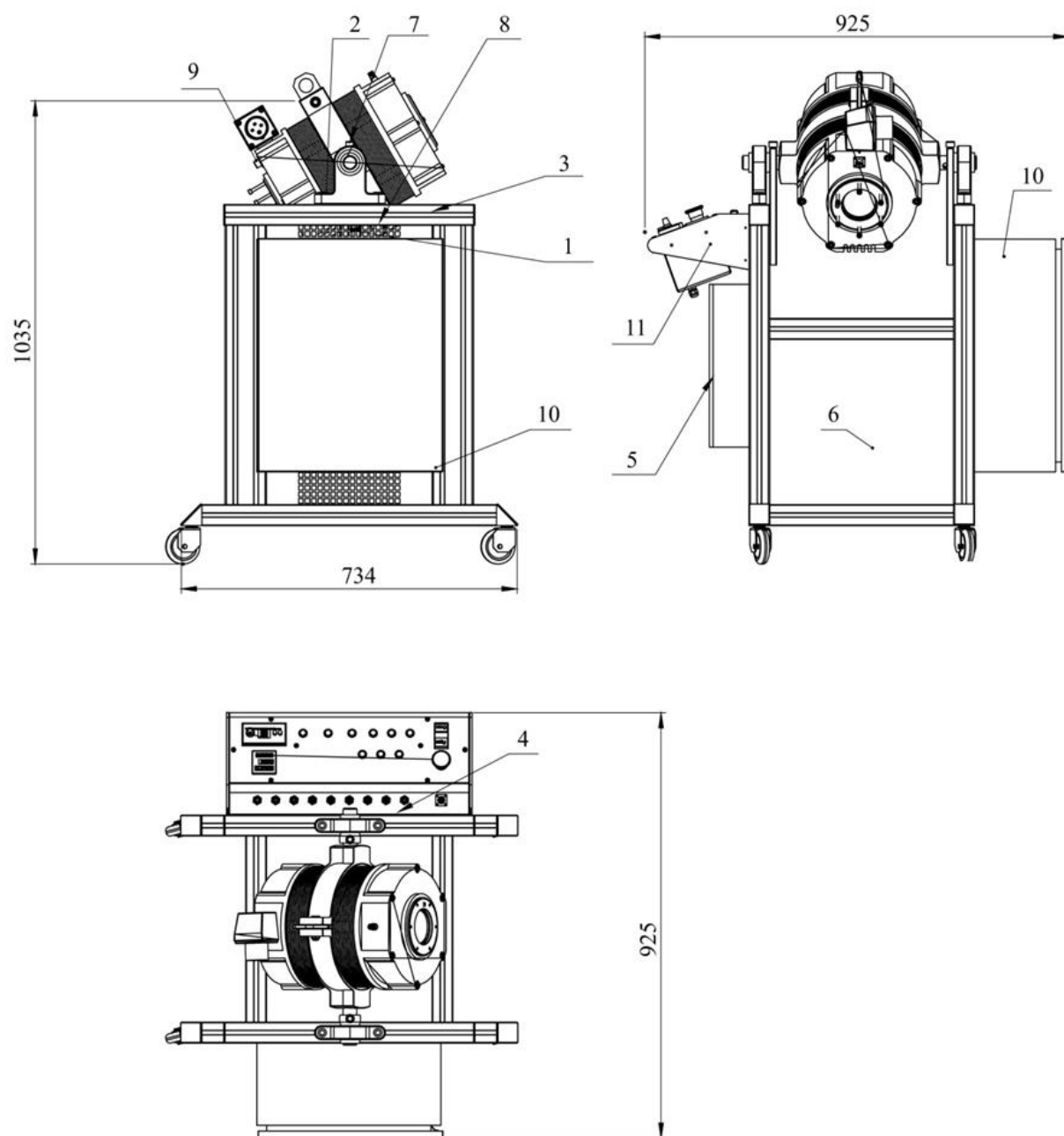
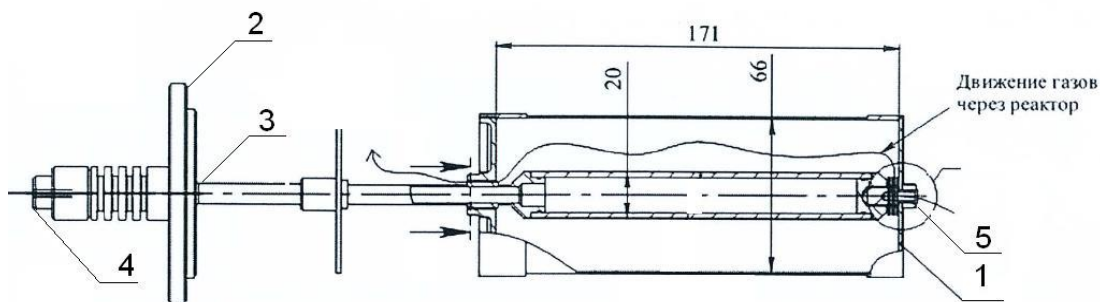


Рисунок 5.11 – Чертеж электромагнитного узла установки АВС-80



1 – стойка; 2 – подшипниковый узел; 3 – пульт управления; 4 – пневмомодуль; 5 – крышка оргстекла; 6 – вакуум насос; 7 – укос; 8 – подвес АВС; 9 – АВС с редуктором; 10 – электроцит; 11 – кронштейн с пневмоэлементами

Рисунок 5.12 – Схема и габариты установки АВС-80



1 – стакан-реактор; 2 – крышка с резьбовым соединением; 3 – нагревательный элемент;
4 – разъем подключения кабеля управления нагревом; 5 – газовый питатель

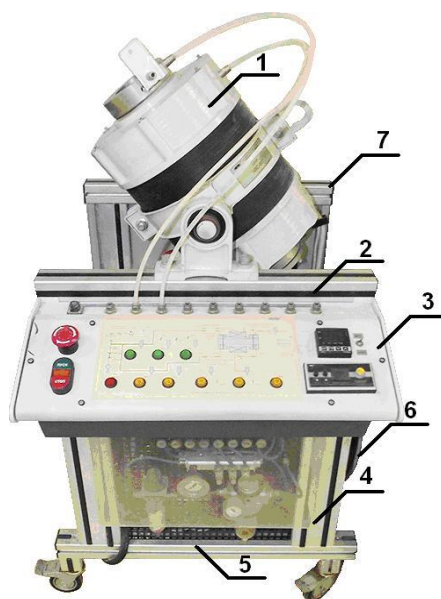
Рисунок 5.13 – Стакан-реактор установки ABC-80 с нагревательным элементом

Однако следует отметить, что при длительной работе (свыше 20 мин) стакан-реактор по-прежнему разогревается за счет высоких скоростей вращения и, как следствие, трения магнитных рабочих тел о стенки рабочей зоны. Для предотвращения перегрева следует использовать воздушный пневмонасос, подача воздуха которым осуществляется как в рабочую зону, так и между обкладками электромагнита для снижения температуры обмотки. Также целесообразным является использование пневмообдува при работе с температурой внутри реактора выше 200 °С и длительности свыше 15 мин.

Металлизация наночастиц в реакторе с данной конструкцией позволяет не проводить предварительную механическую обработку материалов для дальнейшего восстановления в тонких неподвижных слоях, а осуществлять процессы одновременно. Данное техническое решение позволило значительно повысить рентабельность процессов металлизации и гомогенного смешения высокодисперсных материалов, при этом сократив как материальные, так и временные потери. На рисунке 5.14 представлен внешний вид разработанной установки.

Создание принципиально нового оборудования предполагает разработку методических основ и последовательности действий при осуществлении операционно-технического обслуживания устройства. Одной из поставленных задач в ходе разработки аппарата ABC-80 являлось наномодифицирование микронных металлических порошков: Ni (ГОСТ 9722-97), Fe (ГОСТ 9849-86), Co (ГОСТ 9721-79), W (ТУ 14-22-143-2000); Mo (ТУ 48-19-316-80).

Аппарат вихревого слоя позволяет достигать высокой степени гомогенизации состава. Значение степени распределения наноразмерного модификатора по всему объему обрабатываемого материала стремится к максимальному показателю. Разработанная методика [299] изготовления наномодифицированных материалов приведена в Приложении 1.



- 1 – трехфазный индуктор; 2 – панель пневмокоммутации; 3 – пульт управления;
 4 – экран монтажной панели; 5 – монтажная панель с пневмоэлементами;
 6 – вакуум-насос и/или компрессор; 7 – стойка установки

Рисунок 5.14 – Вид установки ABC-80 после окончательной сборки всех комплектующих

Выводы по главе

Изучены кинетические закономерности восстановления наночастиц оксидов железа, никеля и кобальта в тонком слое на поверхности магнитного барабана при разных скоростях вращения и установлены оптимальные температурно-временные режимы процесса восстановления для Fe_3O_4 , NiO и Co_3O_4 , которые составили 450 °С, 280 °С и 280 °С, соответственно.

Исследованы свойства нанопорошков Fe, Ni и Co, восстановленных при разных температурах и скоростях вращения барабана. Показана возможность получения полностью восстановленных нанопорошков с размером частиц до 100 нм при повышенных температурах за счет уменьшения времени их нахождения в реакторе.

Разработан модуль непрерывного получения нанопорошков никеля, кобальта и железа в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного барабана в токе водорода с производительностью в 3 раза большей, по сравнению с процессом в неподвижном слое.

Сконструирована установка (ABC-80) на основе аппарата вихревого слоя с производительностью до 80 м³ за смену и определены режимы её работы, позволяющие эффективно распределять наночастицы в металлических и оксидных порошковых смесях, разработана лабораторная методика их наномодифицирования.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ ИСХОДНЫХ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА КОНЕЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

6.1. Свойства исходных материалов и методика подготовки образцов

Для исследования влияния наномодифицирования и энергомеханической обработки в вихревом слое на процессы спекания и свойства нанопорошков на основе железа и вольфрама, были получены нанодисперсные порошки металлов-модификаторов W, Fe, Ni и Co химико-металлургическим методом водородным восстановлением оксидов в неподвижном слое. Удельная поверхность и средние размеры частиц полученных металлических НП представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Удельная поверхность и средний размер частиц наномодификаторов

НП	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{ср}$, нм
W	3,2	97
Fe	8,1	94
Ni	7,3	92
Co	7,7	87

В качестве основы шихт были выбраны микронные порошки (МП) железа и вольфрама марок ПЖР 3.100.30 и ПВН ТУ48-19-72-92, соответственно. Основные параметры исходных материалов приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Основные параметры исходных микропорошков

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

На рисунке 6.1 представлены микрофотографии исходного МП железа и обработанного в АВС в течение 3 мин.

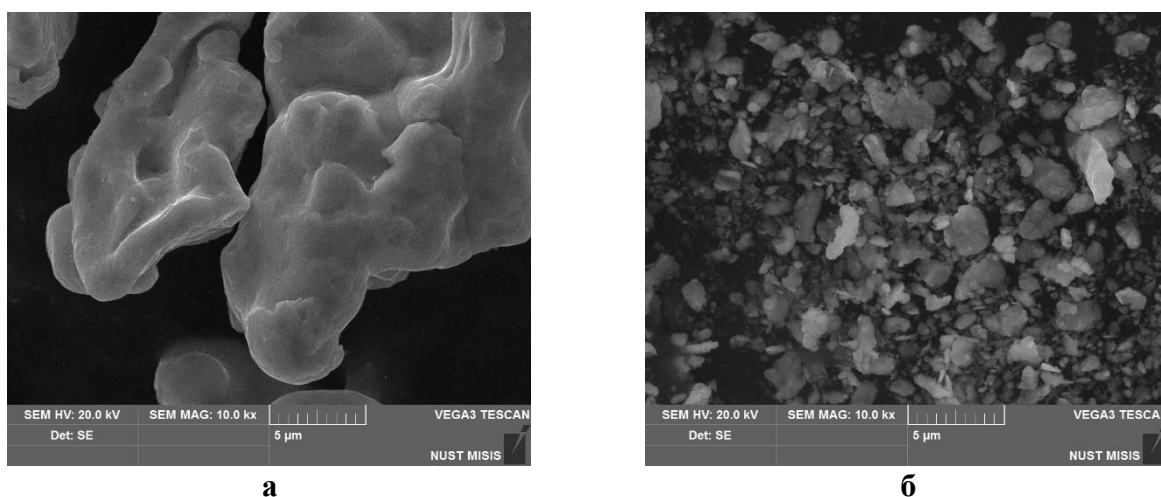


Рисунок 6.1 – Микрофотографии исходного микронного порошка железа (а) и обработанного в течение 3 мин в аппарате вихревого слоя (б)

Из микрофотографий видно, что исходный МП Fe представляет собой крупные частицы размером порядка десятков микрометров с гладкой поверхностью. ЭМО в течение 3 мин приводит к разбиению крупных гладких частиц на мелкие размером 1–3 мкм. Форма частиц после обработки осколочная.

Самым распространенным конструкционным материалом является сталь. Несмотря на относительную дороговизну, в последнее время наблюдается рост доли изделий, изготовленных методами порошковой металлургии. Физико-механические свойства порошковых сталей определяются, главным образом, их структурой, сформированной легирующими элементами. Наибольшее влияние на структуру сталей оказывает углерод, а также его форма и распределение внутри материала [300].

В данной работе использовали графит ГК-1 и углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», синтезированные методом каталитического пиролиза углеводородов [301]. Большая часть УНТ находится в агрегированном состоянии (рисунок 6.2), однако имеется часть неагрегированных нанотрубок диаметром менее 50 нм.

Обработку шихты, состоящей из микронного порошка и легирующей добавки, проводили двумя способами: в аппарате вихревого слоя ABC-80 со скоростью вращения магнитных тел 3200 об/мин и турбулентном смесителе (ТС) «TURBULA», где скорость вращения камеры составляла 60 об/мин. В качестве размольных тел при применении ABC-80 использовали стальные цилиндрические иглы размером 10–20 мм в длину и диаметром 0,6–1,2 мм. Стандартная загрузка для обработки составляла около 20 г порошка и 80 г стержней.

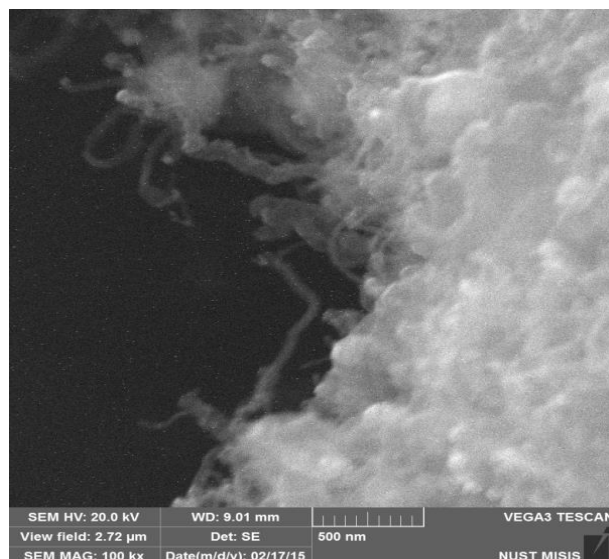
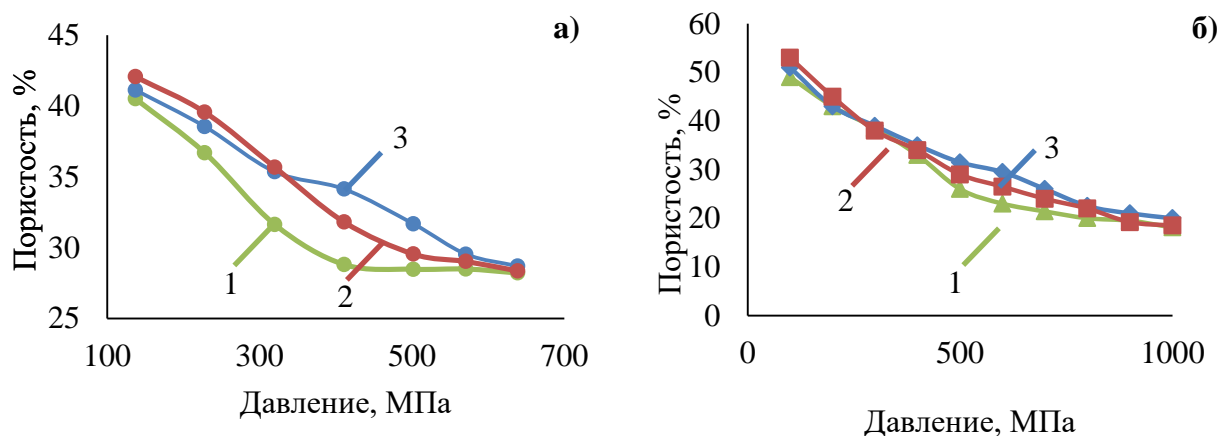


Рисунок 6.2 – Микрофотография углеродных нанотрубок марки «Таунит»

Статическое холодное прессование (СХП) осуществляли на гидравлическом прессе 2ПГ-125 в лабораторных пресс-формах при давлении 400–1000 МПа. В качестве смазки использовали стеарат цинка. Образцы после прессования представляли собой призмы с размером основания 42,4×6,1 мм.

Определение пикнометрической плотности порошковых и спеченных образцов проводили с помощью гелиевого пикнометра Ultrapycnometer 1000 (фирмы Quantachrome, США). Принцип работы пикнометра основан на законе Бойля-Мариотта – определении объема материалов путем вытеснения газов.

На рисунке 6.3 представлены зависимости пористости образцов железа и вольфрама с добавками наночастиц посредством ТС и АВС от давления прессования. Введение наномодификатора, как для вольфрама, так и для железа, снижает прессуемость при комнатной температуре в результате изменения среднего размера полидисперсной системы. С уменьшением размера частиц прессование становится все менее эффективным [302]. Наличие наномодификатора в порошке вольфрама микронного размера приводит к увеличению давления с 400 до 600 МПа, требуемого для снижения пористости.



а – образцы на основе вольфрама: 1 – микронный W; 2 – микронный W с добавкой 0,5 % НП W в ABC 5 мин; 3 – микронный W с добавкой 0,5 % НП W TC 1 ч; *б* – образцы на основе железа: 1 – микронный Fe; 2 – микронный Fe с добавкой 0,5 % НП Fe в ABC 3 мин; 3 – микронный Fe с добавкой 0,5 % НП Fe TC 1 ч

Рисунок 6.3 – Зависимость пористости образцов от величины прикладываемого давления на этапе холодного статического прессования

Энергомеханическая обработка может приводить как к уменьшению прессуемости для низких давлений, так и к ее увеличению для высоких давлений. Так, после обработки в вихревом слое образцов вольфрама и железа в течение трех минут, удалось добиться снижения пористости до 29,5 % лишь при 580 МПа против 500 МПа у необработанного образца для вольфрама. Вместе с тем, снижение пористости до 20 % у обработанного порошка железа происходит уже при 860 МПа, тогда как в отсутствие механообработки этот параметр равен 1000 МПа.

Для того, чтобы объяснить подобное поведение порошков, можно предположить, что в результате изменения морфологии частиц в результате механоактивации и образования большого количества структур неправильной формы с шероховатой поверхностью прессование должно происходить легче [303]. Вместе с тем, при недостаточном усилии происходит наклеп материалов, что уменьшает их прессуемость.

Спекание образцов проводили двумя способами: в вакуумной печи BMC-22-10.5 (свободное спекание) и на установке искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония).

Метод искрового плазменного спекания (ИПС) основан на спекании порошковых материалов под давлением в условиях высокотемпературной короткоживущей искровой плазмы, которая возникает между частицами спекаемого материала в результате

электрического разряда (500–2500 А), генерируемого постоянным импульсным током. Скорость нагрева варьировалась в пределах 100 °С/мин, температура спекания 600–2000 °С.

Дилатометрический анализ образцов был проведен на высокотемпературном дилатометре «NETZSCH DIL 402 C» (NETZSCH, Германия). Величина разрешения Δl составляла 0,125 нм.

Линейную усадку рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{l_0 - l}{l} \cdot 100 \%,$$

где l_0 – начальная длина образца, l – текущая длина образца.

Для исследованных процессов была рассчитана энергия активации спекаемых образцов по формуле [304]

$$E_a = E_1 - E_2 = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{\Delta \rho_2}{\Delta \rho_1}.$$

Насыпная плотность порошковых образцов в данной работе определялась с помощью волюмометра Скотта по ГОСТ 19440-94 [305].

Текущее порошковых образцов в работе измерялась в соответствии с ГОСТ 20899-75 [306] и выражалась длительностью (в секундах), за которое 50 г порошка полностью проходит калиброванное отверстие диаметром 2,54 мм конусной воронки.

Величина объемной усадки образцов ξ (%) была определена путем измерения их линейных размеров до и после спекания с помощью электронного микрометра. Величина ξ вычислялась по формуле

$$\xi = \frac{\Delta V}{V} \cdot 100;$$
$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V - V^*}{V},$$

где V – объем спрессованного образца до спекания, мм³; V^* – объем спеченного образца, мм³; $V = l \cdot d \cdot h$ (длина \times ширина \times высота).

Твердость образцов измеряли по шкале Роквелла (HRB) с помощью твердомера Rockwell TR 5006M (Точприбор, Россия) в соответствии с ГОСТ 9013-59 [307].

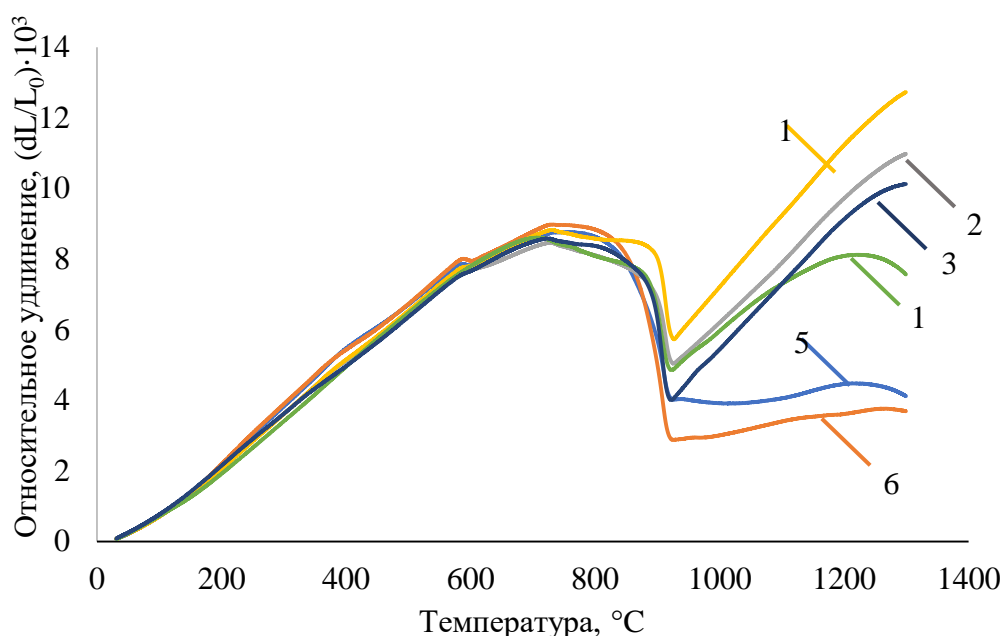
Микротвердость образцов определяли с помощью микротвердомера Tukon™ 1102, (Wilsonhardness, Buehler, США) в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Измерение прочности на изгиб спеченных образцов проводили на универсальной испытательной машине LF 100 kN (Walter + BaiAG, Швейцария) в соответствии с ГОСТ 14019-80 [308].

6.1.1. Влияние энергомеханической обработки в вихревом слое и наномодифицирования на процесс спекания порошков железа

С целью проведения дилатометрических исследований были приготовлены образцы с добавками НП Fe и УНТ. Смешение проводили в ТС и АВС. Далее образцы подвергали СХП при давлении 1000 МПа. На рисунке 6.4 представлены дилатометрические кривые, полученные в режиме линейного нагрева до 1300 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере аргона.

Как следует из приведенных данных, зависимости имеют схожий вид. На первом этапе происходит постоянный рост величины их относительного удлинения, после чего следует стадия замедления, а затем наблюдается резкое падение, связанное с усадкой образца и процессам перестроения кристаллической решетки из ОЦК в ГЦК. Удлинение образцов на заключительной стадии происходит вследствие термического расширения.



- 1 – МП Fe; 2 – МП Fe + 0,5 масс. % НП Fe, ТС 1 ч; 3 – МП Fe, ЭМО 3 мин;
4 – МП Fe + 0,5 масс. % НП Fe, ЭМО 3 мин; 5 – МП Fe + 0,5 масс. % УНТ, ТС 1 ч;
6 – МП Fe + 0,5 масс. % УНТ, ЭМО 3 мин

Рисунок 6.4 – Дилатометрические кривые образцов на основе металлического железа

Результаты расчета дилатометрических кривых (рисунок 6.4) приведены в таблице 6.3.

Как следует из представленных данных (см. таблица 6.3), введение незначительного количества (0,5 масс. % НП железа) приводит к росту величины усадки на 11 % и снижению температуры начала эффективной линейной усадки на 54 °С. Аналогичный эффект достигается при введении того же количества УНТ, что может быть объяснено, исходя из данных фазовой диаграммы железо – углерод, так как при добавлении до 0,8 масс. % С в Fe переход α -Fe в γ -Fe облегчается.

Таблица 6.3 – Результаты дилатометрического анализа образцов на основе железа

Добавка	Количество, масс. %	Вид обработки	Время обработки, мин	T_n , °С	T_m , °С	ε , %	E_a , кДж/моль
Без добавки	–	–	–	838	915	0,28	56,9
НП Fe,	0,5	ТС	60	784	914	0,31	72,1
Без добавки	–	ЭМО	3	824	907	0,32	40,5
НП Fe	0,5	ЭМО	3	780	908	0,44	58,4
УНТ	0,5	ТС	60	778	910	0,47	49,0
УНТ	0,6	ЭМО	3	775	909	0,61	69,0
Примечание. T_n – температура начала стадии эффективной линейной усадки, °С; T_m – температура максимальной скорости линейной усадки, °С.							

Энергомеханическая обработка в вихревом слое позволяет повысить скорость процесса спекания. При добавлении нанопорошка железа в сочетании с гомогенизацией в течение трех минут в аппарате АВС удалось повысить усадку на 42 % и вместе с тем снизить температуру, при которой достигается ее максимальная скорость по сравнению с образцами, обработанными 1 ч в ТС. Для УНТ аналогичное увеличение усадки составило 30 %. Практически пологие участки дилатометрических кривых на последнем участке (рисунок 6.4), наблюдаемые в образцах с добавлением нанотрубок, могут быть объяснены разными термическими коэффициентами стали и чистого железа.

Интенсификация процесса и сопряженная с ней более высокая степень усадки и уплотнения материала, достигаемые в результате энергомеханической активации, подтверждаются смещением вниз дилатометрических кривых образцов, обработанных в течение трех минут, по сравнению с изначально необработанными образцами.

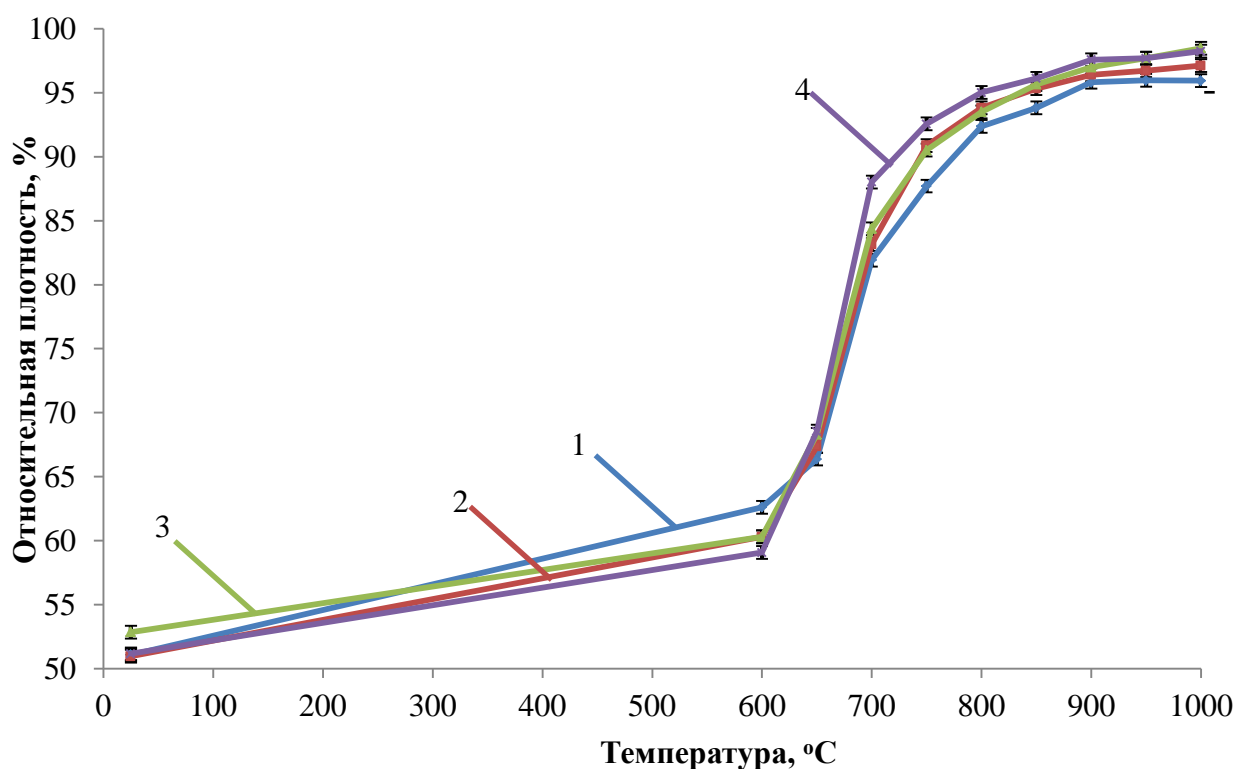
Из всего вышесказанного следует, что энергомеханическая активация в сочетании с введением наномодификаторов способна в значительной степени повысить скорость фазового

перехода, снизить степень термического расширения и, тем самым, обеспечить высокие значения линейной усадки и уплотнения.

6.1.2. Влияние энергомеханической обработки и введения наномодификаторов на процесс искрового плазменного спекания и твердость полученных образцов

Серию экспериментов по ИПС проводили в вакууме в течение 5 мин с использованием предварительно спрессованных под давлением 50 МПа образцов при различных температурных режимах от 600 до 1000 °С, с шагом в 50 °С. Скорость нагрева до требуемой температуры составляла 50 °С/мин.

На рисунке 6.5 приведены зависимости уплотнения образцов от температуры. На кривых можно выделить три этапа. При 600 °С пористость все еще остается достаточно высокой – порядка 40 %, что говорит о незначительном уплотнении материала. Дальнейший рост температуры до 850 °С приводит к интенсивному росту скорости уплотнения. Последующее поднятие температуры уже не оказывает существенного влияния на плотность.



1 – МП Fe; 2 – МП Fe, ABC 3 мин; 3 – МП Fe с добавкой 0,5% НП Fe ТС, 1 ч;
4 – МП Fe с добавкой 0,5 % НП Fe, ABC 3 мин

Рисунок 6.5 – Изменение плотности образцов на основе железа в зависимости от температуры в процессе искрового плазменного спекания

Наблюдается более интенсивное уплотнение образцов, предварительно подверженных механообработке, по сравнению с теми, где таковая отсутствовала. При энергомеханической обработке происходит интенсификация процессов спекания в результате деформации поверхности частиц шихты и гомогенизации компонентов смеси. Введение 0,5 масс. % НП железа позволяет достичь почти максимальной плотности, равной 98,5 % (таблица 6.4). Добавки УНТ несколько снижают плотность изделий виду их низкой плотности. Результаты измерения микротвердости по методу Виккерса с нагрузкой 0,05 кгс для образцов, полученных ИПС при 1000 °С, представлены в таблице 6.4. Введение 0,5 масс. % НП Fe с последующей обработкой в ТС или АВС позволяет увеличить твердость на 6 и 9 МПа соответственно относительно ее изначального значения, равного 127 МПа.

Таблица 6.4 – Параметры процессов уплотнения при искровом плазменном спекании и основные характеристики образцов на основе железа

Добавка	Количество, масс. %	Вид обработки	Время обработки, мин	ΔT , °С	d_m , %	Микротвердость, МПа
Без добавки	–	–	–	600–1000	95,9	127
Без добавки	–	ЭМО	3	600–1000	97,1	129
НП Fe	0,5	ТС	60	600–1000	98,5	133
НП Fe	0,5	ЭМО	3	600–1000	98,3	136
Примечание. ΔT – температурный интервал спекания; d_m – максимальная относительная плотность.						

6.1.3. Влияния наномодифицирования на механические свойства порошковой стали Ст45

Основные этапы процесса приготовления и исследования образцов приведены на рисунке 6.6. Для модифицирования стали были взяты микро- и НП кобальта, смешанные с предварительно отожжённым микронным порошком железа. Микронные порошки Со были получены восстановлением оксида Co_3O_4 микронного размера в токе водорода. Полученная смесь подвергалась статическому холодному прессованию, а затем спекалась в вакууме.

Отжиг микронного порошка железа проводили в течение 1 ч при 600 °С с целью удаления сорбированной влаги, а также снятия имеющихся напряжений и дефектности кристаллической решетки.

На первом этапе, для гомогенизации компонентов и разрушения агрегатов, проводилось ультразвуковое диспергирование графита с микро- и НП никеля или кобальта в соотношении 1:1 по массе в этаноле. Частота ультразвуковой обработки составляла 10 кГц, а

продолжительность – 10 мин. Затем смесь сушили в течение пяти часов при 60 °С. На втором этапе данный прекурсор был смешан с отожжённым порошком железа в ТС в течение 40 мин.

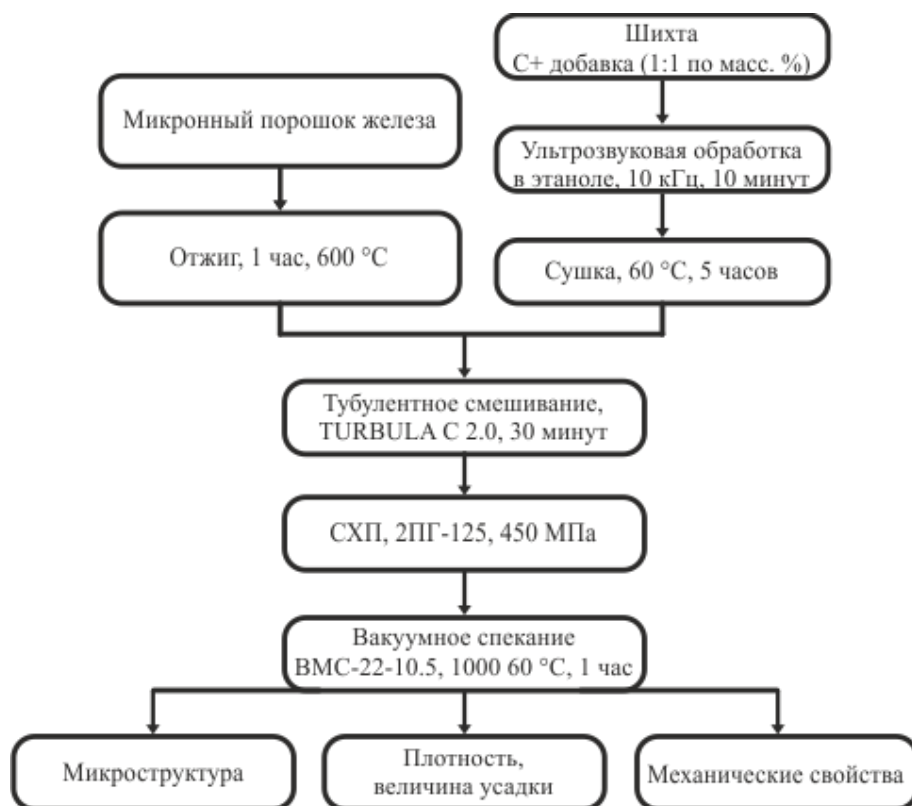


Рисунок 6.6 – Основные этапы процесса приготовления и исследования образцов на основе стали Ст45

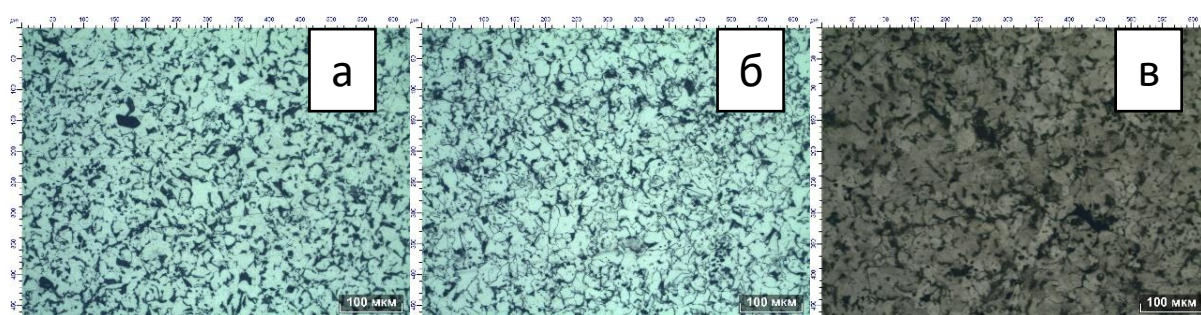
Состав и характеристики полученных и исходных порошковых шихт приведены в таблице 6.5. Из представленных данных можно сделать вывод, что с введением никеля и кобальта насыпная плотность и текучесть порошковых шихт снижаются [314].

Таблица 6.5 – Состав и параметры использованных порошковых шихт

Номер образца	Состав порошковой шихты	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, с
1	Fe + 0,5 % C	2,83	38,3
2	МП Fe + 0,5 % C + 0,5 % МП Ni	2,64	41,3
3	МП Fe + 0,5 % C + 0,5 % НП Ni	2,62	43,6
4	МП Fe + 0,5 % C + 0,5 % НП Co	2,64	44,3
5	МП Fe + 0,5 % C + 0,5 % НП Co	2,63	44,6

Микрофотографии спеченных образцов с добавками МП Ni и Co представлены на рисунке 6.7. Добавка МП никеля способна оказывать лишь небольшое влияние на структуру стали и незначительно понижать ее пористость. При добавлении микрочастиц кобальта наблюдался противоположенный эффект – повышение зернистости и пористости образца.

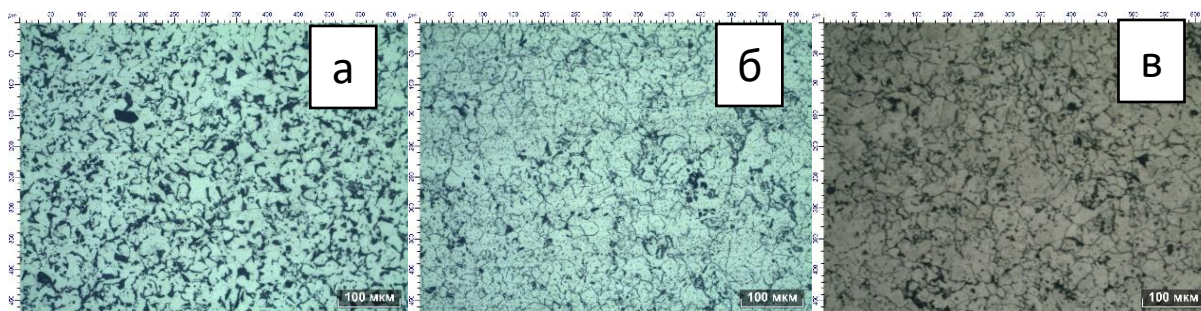
Данный эффект может быть объяснен тем, что в результате перемешивания финальной шихты происходит заполнение пространства между микрометровыми частицами наноструктурной фракцией, и, как следствие, возрастает площадь контакта между отдельными зернами, что облегчает скольжение и массоперенос вещества. Таким образом, конечный продукт обладает более высокой компактностью, плотностью и низкой пористостью.



a – без добавок; *б* – с добавкой МП Ni; *в* – с добавкой МП Co

Рисунок 6.7 – Микроструктура спеченных образцов порошковой стали Fe + 0,5 % C

Наноразмерные модификаторы Ni и Co в случае стали Ст45 снижают пористость и способствуют возникновению мелкозернистой компактной структуры материала, что показано на рисунке 6.8.



a – без добавок; *б* – с добавкой НП Co; *в* – с добавкой НП Co

Рисунок 6.8 – Микроструктура спеченных образцов порошковой стали Ст45, полученных с применением нанопорошков

Из результатов по определению объемной усадки (таблица 6.6) следует, что наименьшая усадка 0,03 % имеет место при введении в состав микронного порошка

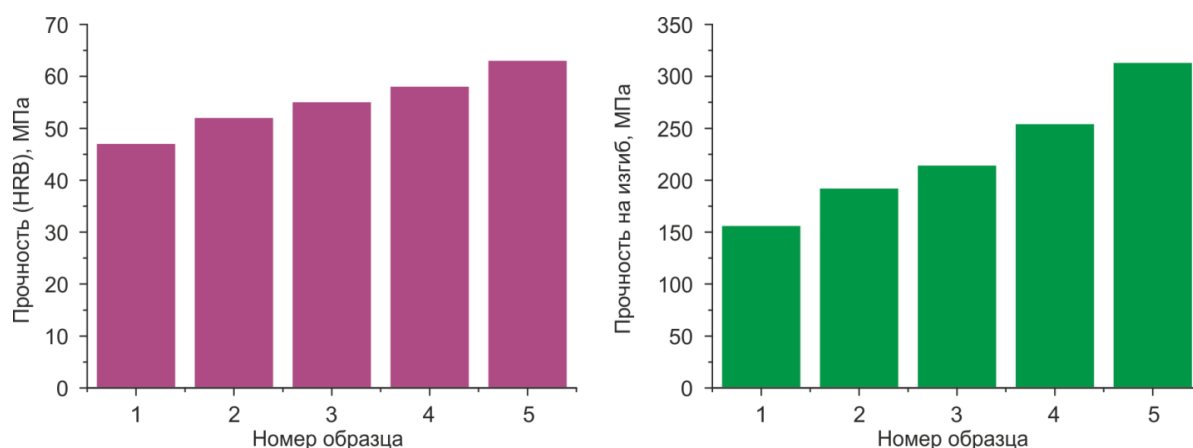
0,5 масс. % Со. Самое большое значение объемной усадки было достигнуто за счет добавления того же количества НП никеля и значение составило 2,01 %. Эти данные хорошо соотносятся с результатами микроскопии (см. рисунки 6.7, 6.8).

Наибольшее значение относительной плотности, равное 95 %, было достигнуто при введении наночастиц Ni (см. таблица 6.6), в то время как у образца без добавок эта же величина составила 87 %. Также к росту относительной плотности приводят добавки НП кобальта (на 3 %) и МП никеля (на 2 %). Микронные же частицы кобальта снижают ее на 2 %.

Таблица 6.6 – Объемная усадка и относительная плотность образцов Ст45, модифицированных микро- и нанопорошками никеля и кобальта

Номер образца	Состав порошковой шихты, масс. %	Объемная усадка, %	Относительная плотность, %
1	Fe + 0,5 % C	0,49	87
2	Fe + 0,5 % C + 0,5 % МП Ni	1,23	89
3	Fe + 0,5 % C + 0,5 % НП Ni	2,01	95
4	Fe + 0,5 % C + 0,5 % МП Со	0,03	85
5	Fe + 0,5 % C + 0,5 % НП Со	0,83	90

Полученные данные подтверждаются результатами определения твердости по Роквеллу и прочности на изгиб, приведенными на рисунке 6.9. Введение наночастиц никеля или кобальта способствует росту твердости стали.



1 – МП Со; 2 – без добавок; 3 – МП Ni; 4 – НП Со; 5 – НП Ni

Рисунок 6.9 – Твердость и прочность на изгиб спеченных образцов на основе порошковой стали Ст45

При использовании в качестве модификаторов стали Ст45 НП никеля и кобальта в количестве 0,5 масс. %, твердость образцов составила 63 и 58 HRB соответственно, что значительно выше твердости немодифицированного образца (52 HRB). Также наблюдается и упрочнение при проведении испытаний по измерению прочности на изгиб. Для образцов, содержащих наночастицы Ni, прочность составила 313 МПа, а для содержащих наночастицы Co – 254 МПа, что выше начальной прочности на 121 и 61 МПа соответственно.

Для микронных модификаторов изменение твердости согласуется с относительной плотностью. Так, в случае никеля, происходит ее рост до 55 HRB, а для кобальта, наоборот, наблюдается снижение до 47 HRB. Для образцов, содержащих микрочастицы Ni, значение прочности было незначительно ниже – 214 МПа, в то время как для Co оно составило лишь 156 МПа, что ниже начальной прочности на 36 МПа.

Введение модификаторов в первую очередь изменяет структуру конечного продукта – наночастицы способствуют формированию мелкозернистой структуры, имеющей низкую пористость. Все это в совокупности приводит к увеличению прочностных характеристик. С другой стороны, такие частицы могут выступать в роли барьеров для дислокаций, что приводит к росту усилия, требуемого для протекания пластической деформации.

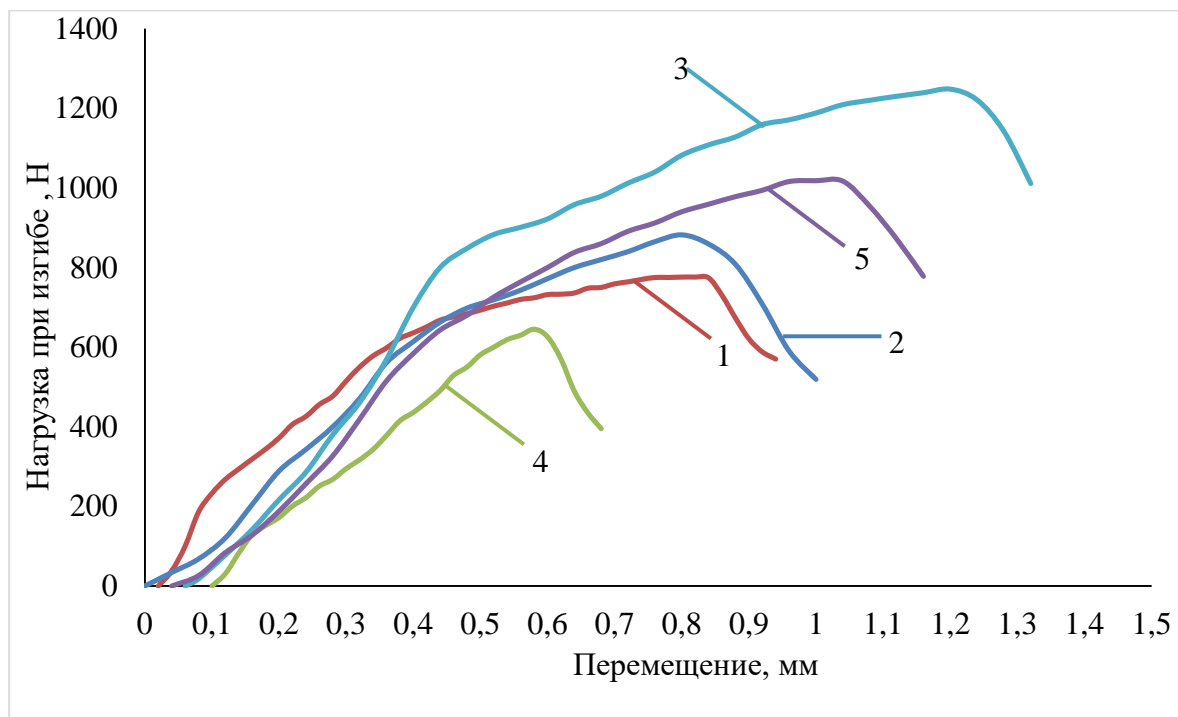
Приведенные на рисунке 6.10 зависимости «нагрузка – перемещение» для описанных выше образцов позволяют оценить значение максимальной нагрузки P_{\max} и величину перемещения при изгибе. Так, для стали Ст45, P_{\max} равна 776 Н, а перемещение составляет 0,82 мм. При добавлении наночастиц никеля или кобальта эти параметры растут и становятся равными 1248 и 1018 Н и 1,20 и 1,04 мм соответственно. В то же время, для модификации макropорошком никеля, P_{\max} составляет 882 Н, а перемещение 0,8 мм, тогда как для модификации макropорошком кобальта наблюдается ожидаемое снижение P_{\max} до значения 645 Н, а перемещение составило всего лишь 0,58 мм.

На рисунке 6.11 показаны микроструктуры изломов, полученных в результате предыдущего испытания образцов.

Данные изображения позволяют сделать вывод, что введение наномодификаторов Ni и Co приводит к снижению пористости и улучшению спекаемости как чистой стальной шихты, так и ее модификаций с порошками никеля и кобальта микронных размеров. Добавки МП Ni и Co не предотвращает возникновение ям и трещин, наблюдаемых у чистого образца.

Во всех случаях, за исключением образца, содержащего микронные частицы кобальта, разрушение протекает по смешанному механизму, включающему в себя как ямочное, так и межзеренное разрушение, и является хрупко-вязким, что подтверждается наличием двух последовательных этапов разрушения, наблюдаемых на графиках зависимости «нагрузка –

перемещение». На первом из них заметен быстрый рост силы нагрузки, тогда как на второй стадии происходит ее падение, а вместе с ним и значительный сдвиг точки приложения силы. Все это хорошо согласуется с высказанным ранее тезисом о том, что спекаемость материала, приводящая к более вязкому его разрушению, может быть повышена за счет увеличения массопереноса, обеспечиваемого наночастицами.



1 – Fe с добавкой 0,5 % C; 2 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % МП Ni;

3 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % НП Ni; 4 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % МП Co;

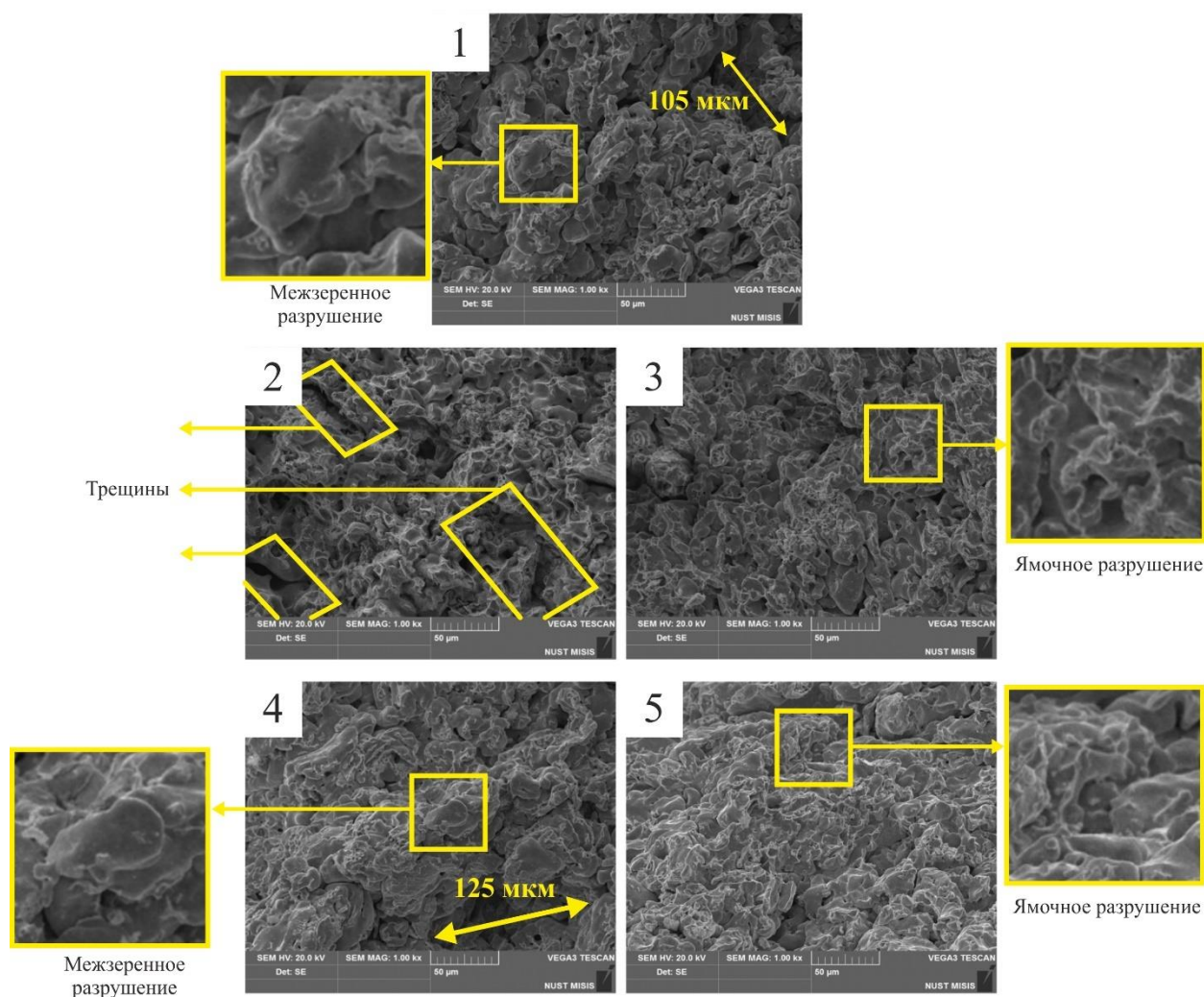
5 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % НП Co

Рисунок 6.10 – Зависимости «нагрузка – перемещение» при изгибе для спеченных образцов на основе стали Ст45

Для образца, полученного с добавкой микропорошка кобальта, наблюдается преимущественно хрупкое разрушение по интеркристаллитному механизму, что подтверждается непрерывным ростом кривой «нагрузка – перемещение» до точки разрушения и высокой скоростью роста силы нагрузки. Подтверждением этому также служат малое количество ямок в структуре излома и отчетливо наблюдаемые границы между отдельными зернами.

Таким образом, модифицирование порошковой стали Ст45 нанопорошками на основе никеля и кобальта уже при незначительном количестве – 0,5 масс. %, позволяет добиться снижения пористости в процессе спекания и сформировать компактную структуру материала.

Все это в совокупности приводит к улучшению конечных механических свойств. Введение микропорошка никеля способно оказать незначительное положительное влияние на характеристики конечного материала, в то время как аналогичная добавка кобальта ведет к снижению механических свойств за счет роста пористости конечной стали.



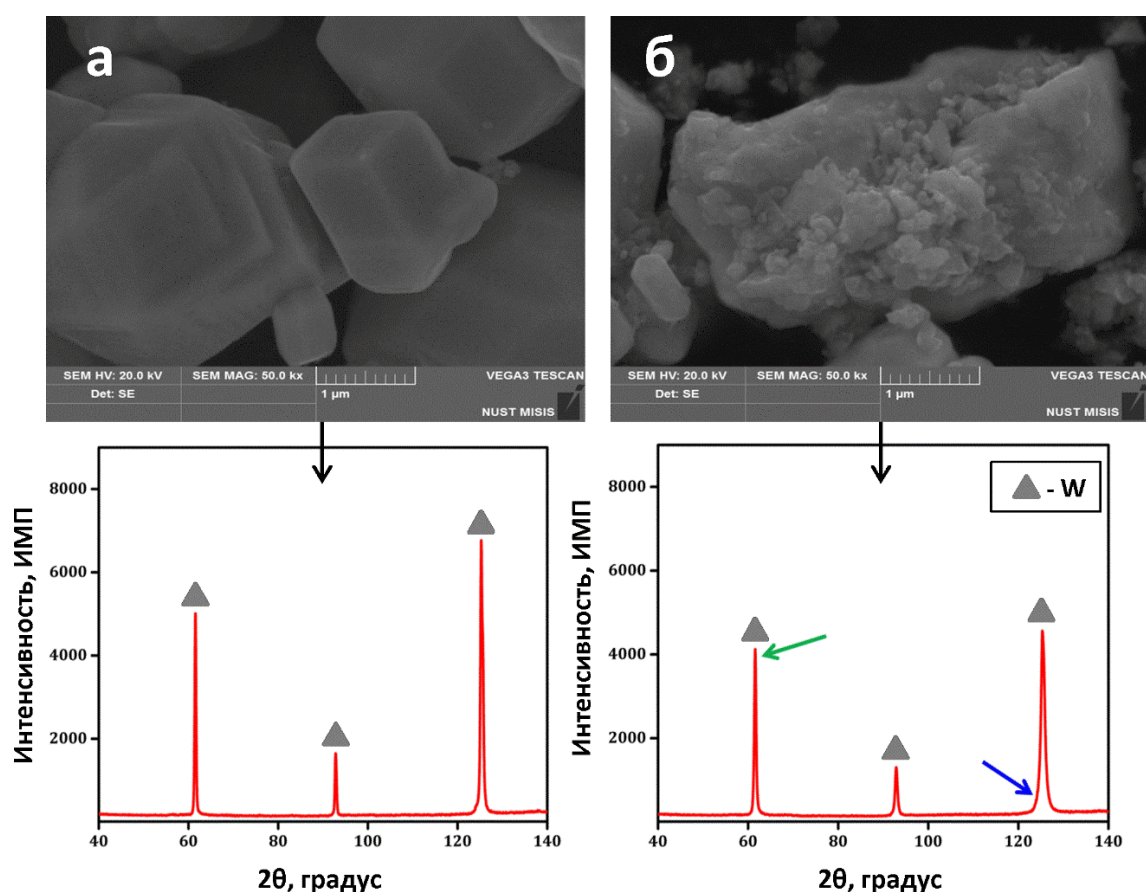
- 1 – Fe с добавкой 0,5 % C; 2 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % НП Ni;
 3 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % НП Ni; 4 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % НП Co;
 5 – Fe с добавкой 0,5 % C и 0,5 % НП Co

Рисунок 6.11 – СЭМ-изображения изломов спеченных образцов стали Ст45

6.2. Влияние энергомеханической обработки в вихревом слое и наномодифицирования на процесс спекания порошков вольфрама

Исходный порошок вольфрама представляет собой частицы размером около 5 мкм (рисунок 6.12). Последующая энергомеханическая обработка приводит к их дроблению,

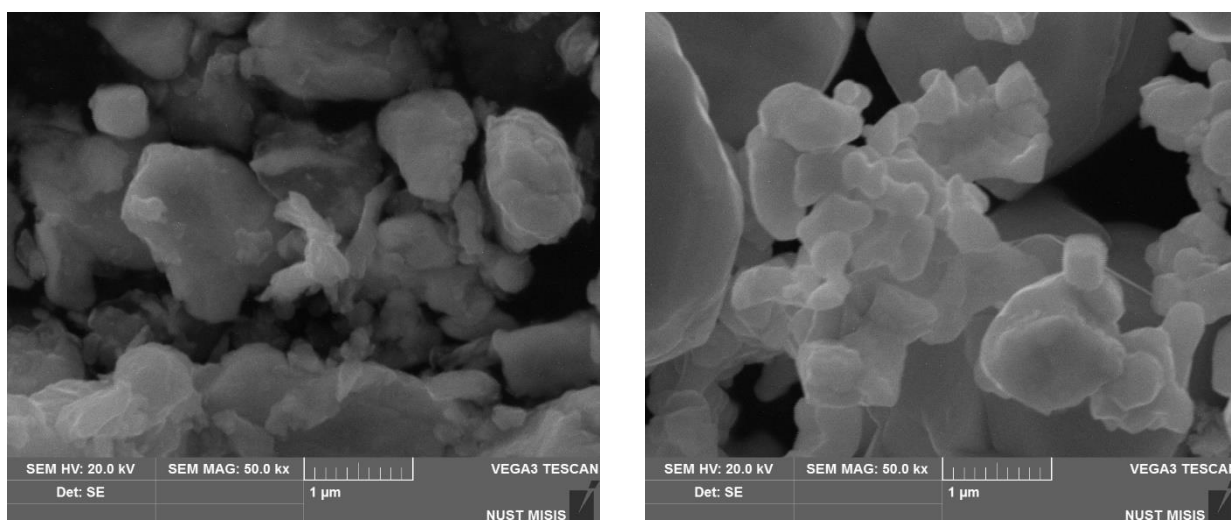
вследствие чего поверхность становится более шероховатой, а сами частицы приобретают неправильную форму. Данные РФА указывают на то, что как до, так и после обработки порошок представляет собой чистый вольфрам, вместе с тем после обработки происходит уширение линий. Данное размытие может быть объяснено увеличением дисперсности образца, а также возникновением наклепов, появлением внутренних напряжений и дислокаций [309].



a – исходный микронный W; *б* – после ЭМО, 5 мин

Рисунок 6.12 – Микрофотографии и данные РФА образцов микропорошков вольфрама

На рисунке 6.13 приведены СЭМ-изображения для образцов, приготовленных с использованием наномодификаторов W [315]. Как видно из данных изображений, энергомеханическая обработка в АВС в течение пяти минут приводит к распределению наночастиц как в межчастичном пространстве, так и на поверхности более крупных частиц. Иная картина наблюдается для турбулентного смешивания, где в результате отсутствия разрушения поверхности частицы представляют собой полидисперсную смесь, более склонную к агрегированию, а наномодификатор располагается в зазорах между частицами.



a – ABC 5 мин; *б* – ТС 60 мин

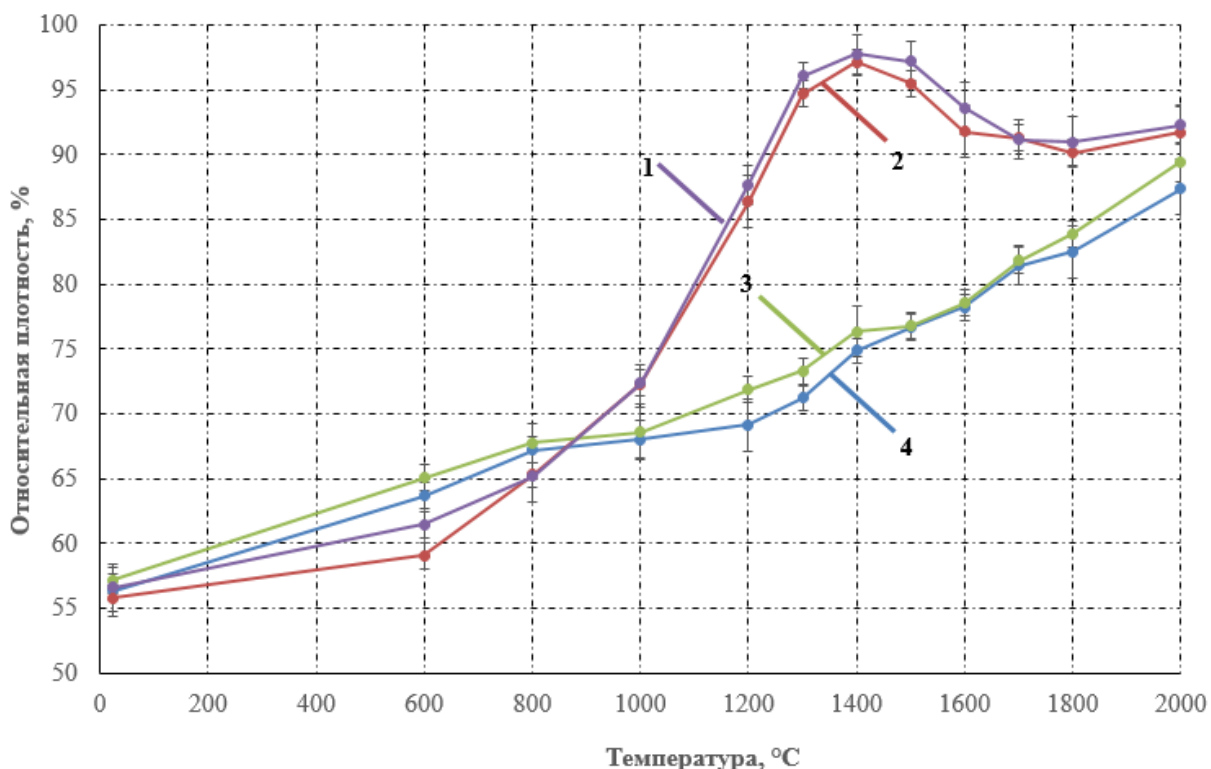
Рисунок 6.13 – Микрофотографии микронных порошков вольфрама с добавкой НП вольфрама

Все это позволяет утверждать, что энергомеханическая обработка порошковых материалов способна приводить к качественной гомогенизации за короткий промежуток времени.

Для оценки влияния введения наномодификатора с последующей энергомеханической обработкой в вихревом слое, были подготовлены образцы вольфрама, полученные искровым плазменным спеканием (ИПС) при различных температурах.

Серию экспериментов по ИПС проводили в вакууме в течение 5 мин с использованием предварительно спрессованных под давлением 50 МПа образцов при различных температурных режимах: 600, 800, 1000, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 и 2000 °С. Скорость нагрева до требуемой температуры составляла 50 °С/мин. Гомогенизация порошка вольфрама с наномодификаторами (0,5 масс. %) достигалась его обработкой в турбулентном смесителе в течение одного часа.

На следующем этапе была определена плотность конечных образцов при помощи газовой пикнометрии. На рисунке 6.14 приведены зависимости уплотнения образцов от температуры.



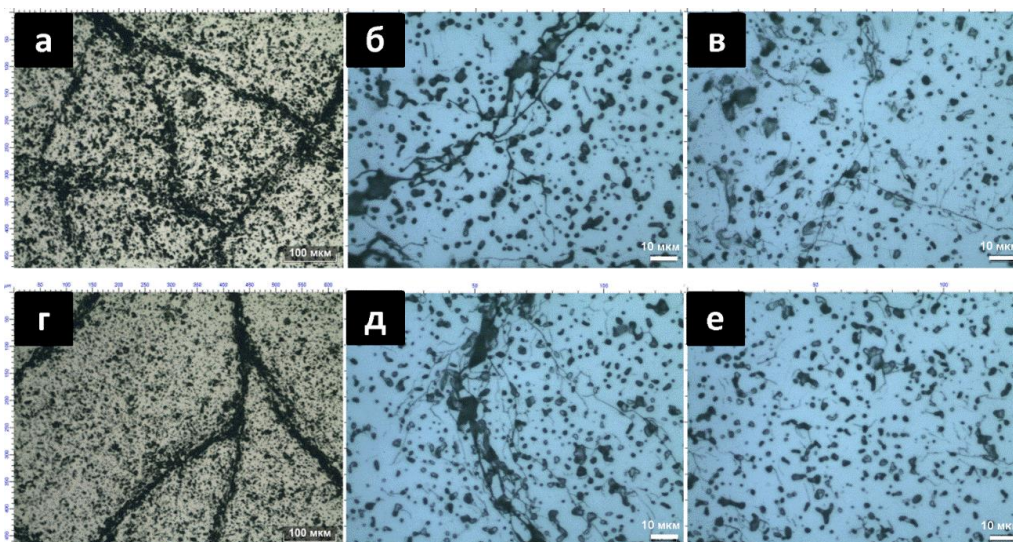
1 – МП W + 0,5 масс. % НП W, ЭМО 5 мин; 2 – МП W, ЭМО 5 мин;

3 – МП W + 0,5 масс. % НП W, ТС 1 ч; 4 – МП W, ТС 1 ч

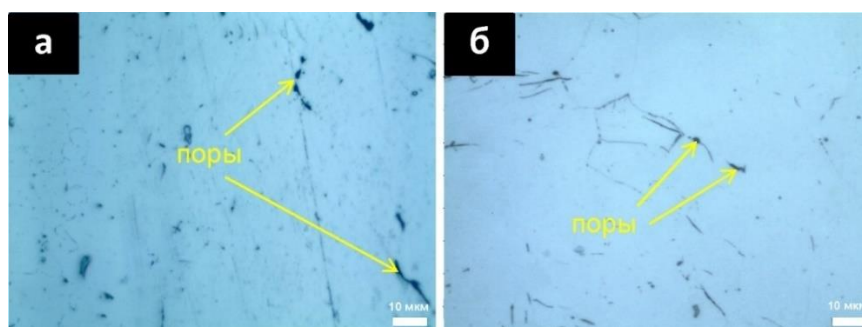
Рисунок 6.14 – Изменение плотности образцов вольфрама в процессе искрового плазменного спекания

Из представленных кривых следует, что как в случае образцов, включающих наномодификатор, так и без него, с ростом температуры наблюдается рост плотности. Тем не менее, даже при 2000 °C максимальная плотность, соответствующая компактному материалу, не была достигнута. Высокое значение удельной поверхности наночастиц вольфрама оказывает положительное влияние на процесс спекания, интенсифицируя его за счет появления большого числа контактов между отдельными микронными частицами, тем самым ускоряя массоперенос. Это хорошо видно для образцов, полученных при 2000 °C, – в отсутствие наномодификатора относительная плотность составила 87,4 %, тогда как с ним – 89,5 %.

Микрофотографии на рисунке 6.15 согласуются с кривыми уплотнения. Так для образца, спекенного при 1600 °C, видны отдельные фрагменты, разделенные относительно большими трещинами, однако уже при 1800 °C данные промежутки заживают. Следует отметить, что, несмотря на это, в образцах сохраняется высокая пористость, в частности для образцов без наномодификаторов.



a, б – без добавки, 1600 °С; *в* – без добавки, 1800 °С;
г, д – с добавкой 0,5 масс. % НП W, 1600 °С; *е* – с добавкой 0,5 масс. % НП W, 1800 °С
 Рисунок 6.15 – Микроструктуры образцов вольфрама, спеченных при температурах 1600 и 1800 °С



a – 0,5 масс. % НП Ni, 1400 °С; *б* – 0,5 масс. % НП Fe, 1600 °С
 Рисунок 6.16 – Микроструктуры наномодифицированных образцов вольфрама

Для образцов с введением нанопорошков никеля и железа, а также 0,5 масс. % наночастиц вольфрама, была показана возможность достижения максимума уплотнения. Так для железа он был достигнут при 1400 °С и составил 97,7 %, а для никеля – 1600 °С и 98,3 % соответственно. Как видно из СЭМ-изображений на рисунке 6.16, модификация изначального порошка наночастицами железа и никеля способна в значительной степени снизить конечную пористость, что приводит к достижению максимальной компактности при относительно низких температурах.

Явление уменьшения температуры, требуемой для достижения максимальной компактности за счет введения небольших количеств наночастиц железа и никеля, может быть

объяснено в рамках эффекта Агге-Вацка [303]. Суть его состоит в том, что при нагреве отдельных частиц образуется твердый раствор вольфрама в них (при 1200 °С растворимость W в Ni и Fe составляет 38 и 16 %, в то время как Ni и Fe в W – 0,3 и 0,8 % соответственно [310; 311]) и таким образом создается устойчивая межзеренная прослойка второй фазы за счет диффузии по поверхности зерен. На следующем этапе уплотнения реализуется механизм сверхпластической деформации в результате воздействия капиллярных сил за счет граничного проскальзывания с одновременной подстройкой поверхностных слоев для самосогласованного взаимного перемещения вольфрамовых зерен. Скольжение границ зерен в данном случае обусловлено вязкой деформацией сетки межзеренных прослоек, определяемой диффузионными процессами в твердых растворах, интенсивными при низкотемпературном спекании.

Из всего вышесказанного следует, что равномерно распределенная межзеренная прослойка, состоящая из твердого раствора W в Ni или Fe, способна в значительной степени увеличить уплотнение за счет скольжения по ней отдельных зерен, что в конечном итоге облегчает процесс спекания, переводя его в более низкотемпературную область.

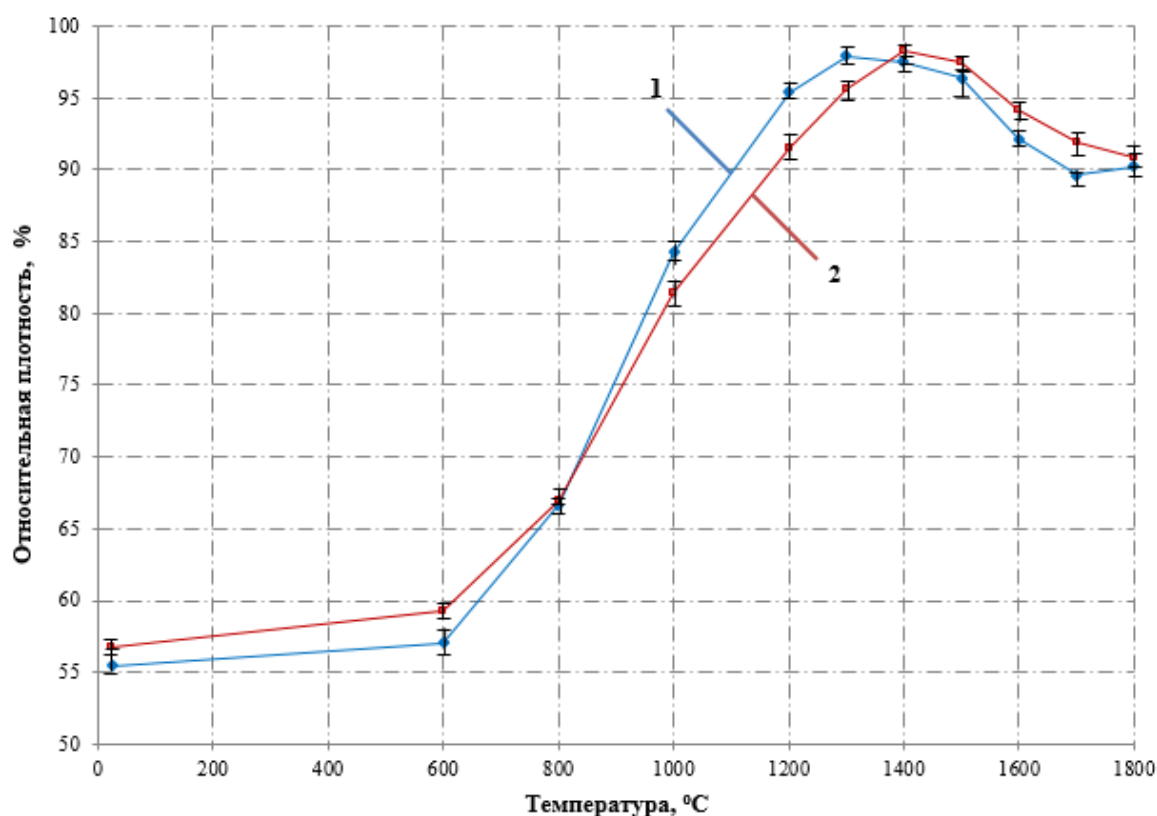
В литературе описан эффект, наблюдаемый при модифицировании вольфрама микронными порошками никеля или палладия. Так ускоренное уплотнение образца затормаживается при достижении плотности около 90 % от максимальной, после чего она практически не изменяется [303]. Это связано с тем, что по достижении некой критической интегральной вязкости материала в сочетании с упрочнением зерен вольфрама их скольжение становится невозможным. В данном случае плотность, достигаемая за счет введения нанопорошков железа и никеля, после достижения максимального значения падает, а кривые уплотнения имеют ярко выраженные максимумы. Наиболее резонным объяснением данного факта может служить предположение о том, что в некий момент происходит пересыщение твердого раствора W в Fe или W в Ni. Исходя из того, что диффузия в наноструктурах, как зернограничная, так и объемная, во много раз интенсивнее, чем в крупнокристаллических объектах [3], весьма вероятно образование метастабильного пересыщенного твердого раствора вольфрама в частицах наномодификатора, подверженного распаду при достижении максимальной плотности с последующим нагревом. В результате этого протекает обратный перенос вольфрама из раствора к частицам с уменьшением свободной энергии Гиббса. Таким образом, происходит увеличение объема образца и, как следствие, падение его плотности.

Параллельно были проведены эксперименты, направленные на изучение влияния, которое оказывает на спекание образцов их энергомеханическая обработка в вихревом слое и в режиме турбулентного смешения. Для добавления 0,5 масс. % нанопорошка железа в

изначальную микроразмерную шихту вольфрама была применена гомогенизация с использованием установки турбулентного смешивания «TURBULA C 2.0» и ABC-обработка в течение 1 ч и 5 мин соответственно.

Данные уплотнения при протекании искрового плазменного спекания показывают, что этот процесс может быть разделен на три отдельных этапа. На первом этапе происходит увеличение плотности образца, затем при достижении максимального значения протекает ее уменьшение. Последняя стадия характеризуется повторным уплотнением образца с ростом температуры.

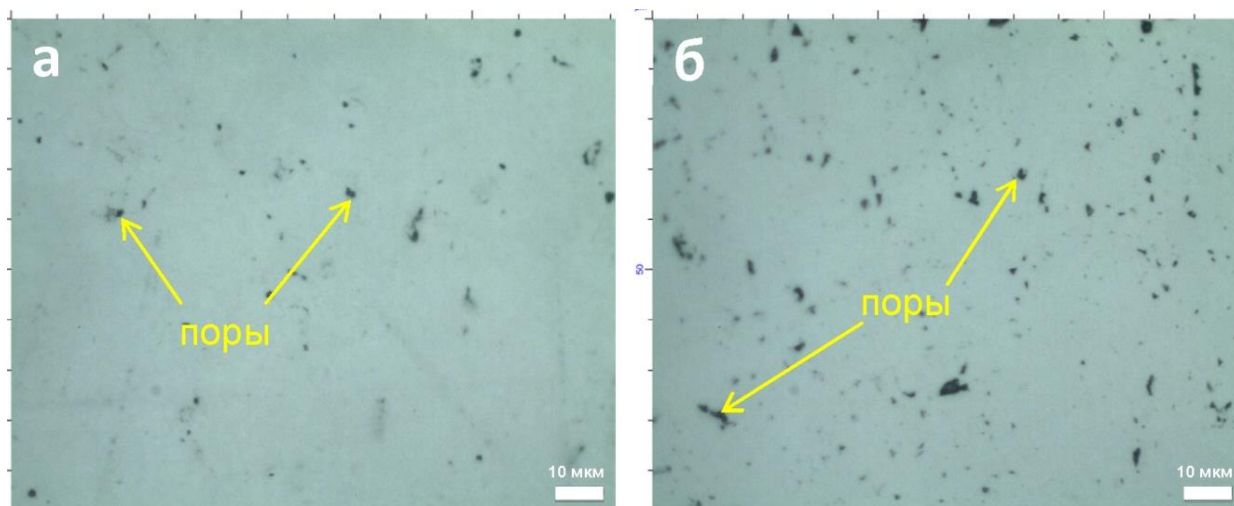
Из представленных кривых уплотнения (рисунок 6.17) следует, что за счет использования обработки в вихревом слое можно интенсифицировать спекание путем снижения температуры достижения максимальной плотности до 1400 °С, в то время как для турбулентной обработки это значение составило 1600 °С [316]. Это подтверждается и данными микроскопии, показанными на рисунке 6.18. При одинаковых температурах спекания (1400 °С) образец, подготовленный при помощи турбулентного смешивания, имеет значительно большую пористость, по сравнению с подготовленным вихревой гомогенизацией.



1 – МП W + 0,5 масс. % НП Ni, ЭМО 5 мин; 2 – МП W + 0,5 масс. % НП Ni, ТС 1 ч

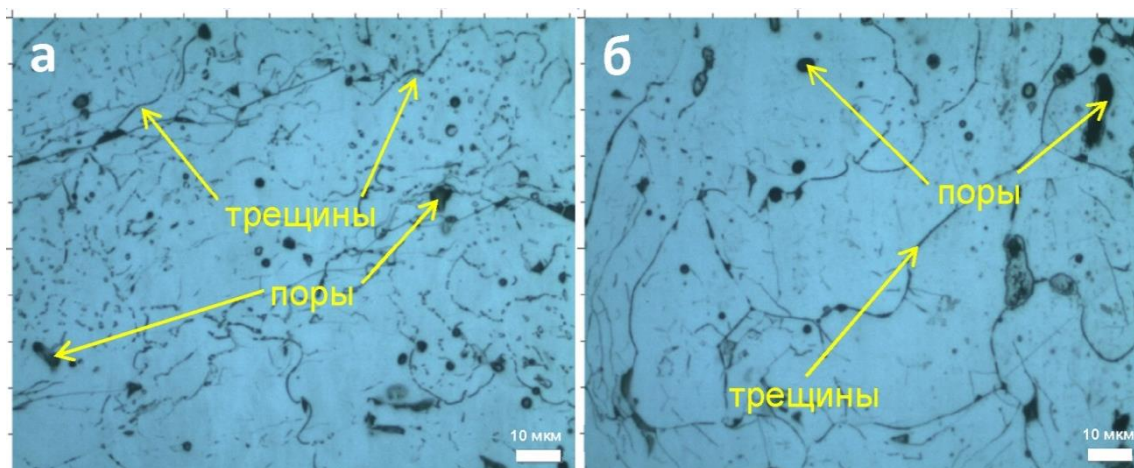
Рисунок 6.17 – Изменение плотности образцов вольфрама, модифицированных наночастицами никеля, в процессе искрового плазменного спекания

Схожая картина реализуется и в случае введения нанопорошков никеля, при котором понижение температуры спекания составляет 100 °С. На рисунке 6.19 представлена микроструктура образцов микронного вольфрама с добавкой 0,5 масс. % наночастиц Ni, полученных после искрового плазменного спекания при 1800 °С.



a – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Fe, ЭМО, 5 мин; *б* – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Fe, обработка в турбулентном смесителе, 1 ч

Рисунок 6.18 – Микрофотографии образцов вольфрама, модифицированных наночастицами железа после спекания при 1400 °С



a – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Ni, ЭМО, 5 мин; *б* – микронный W с добавкой 0,5 масс. % НП Ni, обработка в турбулентном смесителе, 1 ч

Рисунок 6.19 – Микрофотографии образцов вольфрама, модифицированных наночастицами металлического никеля после спекания при 1800 °С

Для обоих случаев важным аспектом оказывается наклеп материалов при низких температурах. Данная особенность, возникающая после энергомеханической обработки, затрудняет процесс прессования и уменьшает прессуемость.

Приведенные на рисунке микрофотографии образцов порошка вольфрама с введенным наномодификатором на основе никеля после ИПС при 1800 °С демонстрируют, что, несмотря на растрескивание, снижающее конечную плотность, структура образца, подготовленного в вихревом слое, значительно более гомогенна, трещины распределены в объеме равномерно и локально, а количество субграниц зерен ниже, чем у механообработанного образца.

Основные параметры уплотнения в процессе ИПС для вольфрамовых микропорошков с добавкой наномодификатора и последующей их обработкой приведены в таблице 6.7.

Механоактивация в вихревом слое способствует изменению морфологии и размера частиц, активации поверхности, а также снижению количества агрегатов и повышению гомогенизации промежуточного продукта.

Таблица 6.7 – Параметры процессов уплотнения образцов вольфрама в процессе искрового плазменного спекания

Добавка	Вид смещения	Время обработки, мин	Температурный интервал спекания, °С	Температура максимальной плотности, °С	Максимальная относительная плотность, %
Без добавки	–	–	600–2000	2000	87,4
НП W	ТС	60	600–2000	2000	89,5
0,5 масс. % НП Fe	ТС	60	600–2000	1600	97,7
0,5 масс. % НП Ni	ТС	60	600–2000	1400	98,3
НП Fe	ЭМО	5	600–2000	1400	97,4
0,5 масс. % НП Ni	ЭМО	5	600–2000	1300	97,9

При энергомеханической обработке в результате изменения формы, состояния поверхности частиц порошка (шероховатость и неправильная форма уменьшают радиус кривизны и, как следствие, увеличивают силу Лапласа) и увеличения контакта между ними в первую очередь в значительной степени возрастает диффузионный массоперенос. Это, в свою очередь, ведет к снижению энергии активации транспортного механизма, что в значительной степени способствует активации спекания.

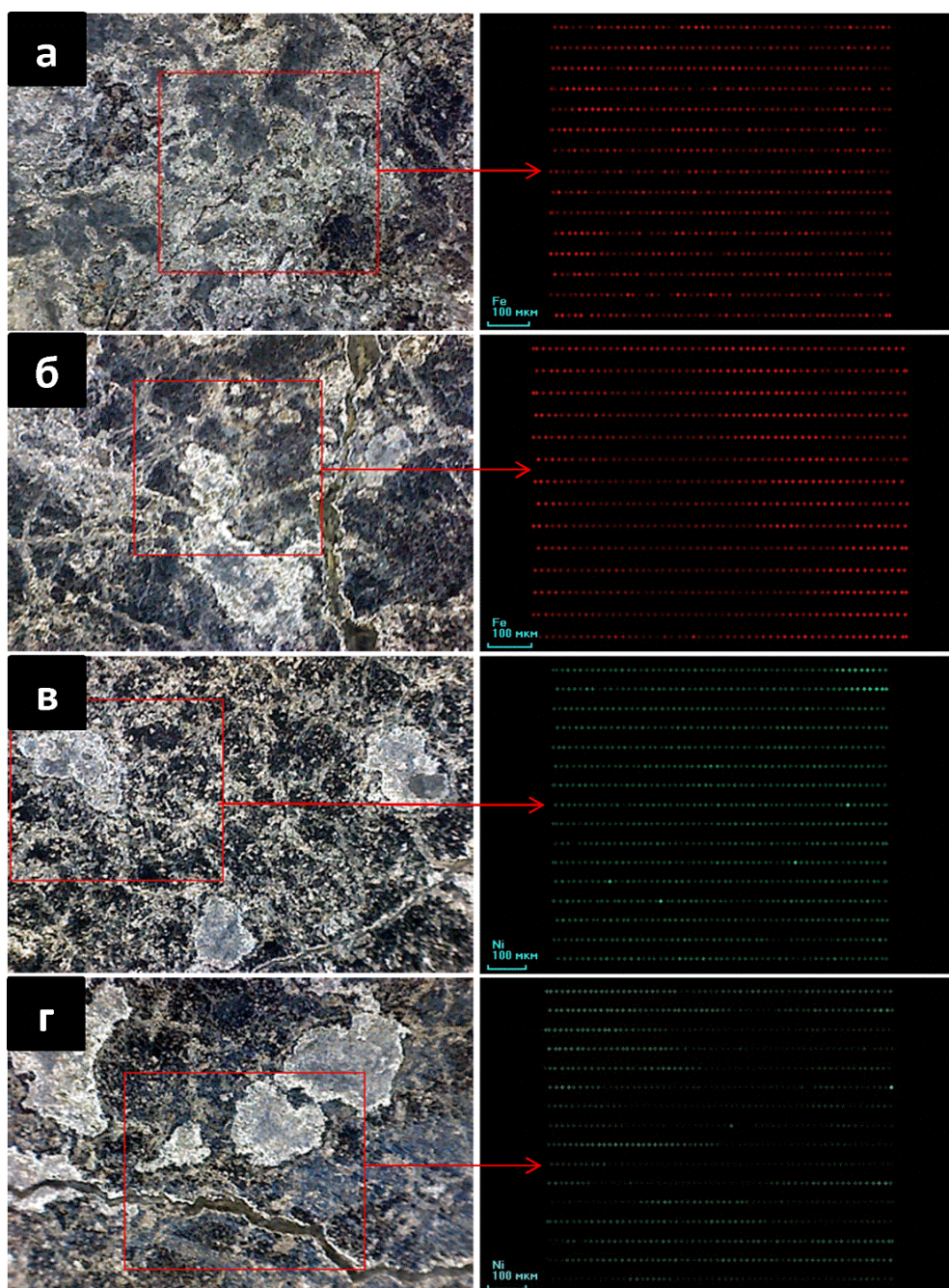
Помимо этого, большая степень дефектности в результате более интенсивной деформации в процессе обработки в вихревом слое сопряжена с большим количеством внутренней энергии, которая может быть высвобождена в процессе спекания при достижении

материалом определенной температуры. Ярким примером этого является высокая плотность дислокаций, отмеченная ранее.

С другой стороны, большее число наноразмерных структур, формируемое в результате такой обработки, также способствует интенсификации спекания вольфрамового порошка.

Еще одним важным фактором спекания является более равномерное расположение наномодификатора на поверхности частиц порошка и, как следствие, равномерное распределение фазы твердого раствора вольфрама в железе или никеле, что приводит к лучшему скольжению зерен и активации спекания. Это предположение может быть подкреплено данными микроскопического рентгенофлуоресцентного анализа, приведенными на рисунке 6.20, так как там отчетливо видно, что включения железа или никеля после спекания при 1800 °С расположены равномернее в случае обработки исходного порошка с наномодификатором в АВС в течение 5 мин, чем в случае турбулентной гомогенизации в течение 1 ч.

Следующим фактором, влияющим на активацию спекания, является увеличение степени пересыщения твердых растворов вольфрама в железе или никеле за счет деформационного растворения. Хорошо известно, что интенсивная пластическая деформация способствует образованию метастабильных твердых растворов [311; 312]. Поскольку после активации в вихревом слое наночастицы модификатора увеличивают свою дефектность, то растворение в них вольфрама должно быть облегчено за счет вхождения последнего в ядра дислокаций решетки никеля или железа с образованием преимущественно пересыщенных твердых растворов.



a – 0,5 масс. % НП Fe, ЭМО, 5 мин; *б* – 0,5 масс. % НП Fe, ТС, 1 ч;

в – 0,5 масс. % НП Ni, ЭМО, 5 мин; *г* – 0,5 масс. % НП Ni, ТС, 1 ч

Рисунок 6.20 – Результат микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа образцов вольфрама после искрового плазменного спекания при 1800 °С

В литературе приведен расчет изменения плотности при деформационном растворении элементарной ячейки вольфрама в γ -Ni. Было показано, что с образованием данного раствора происходит увеличение плотности в 1,72 раза по сравнению с плотностью двухфазной смеси [313].

Проведя аналогичный расчет для растворения W в α -Fe, получим

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

где m_{Fe} , m_W – масса элементарной ячейки железа и вольфрама; V_{Fe} , V_W – объем элементарной ячейки железа и вольфрама; a_{Fe} , a_W – период кристаллической решетки железа и вольфрама.

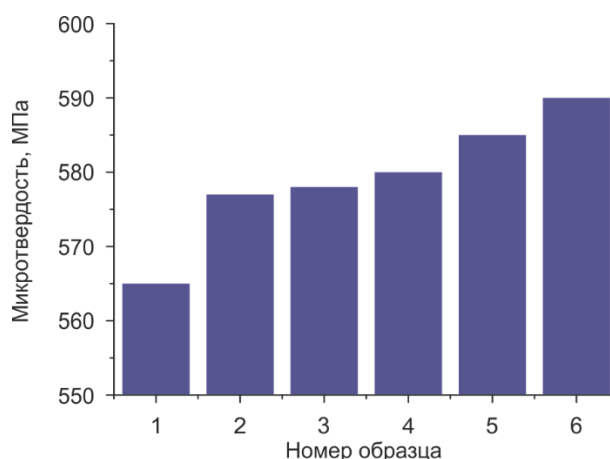
Из всего этого очевидным образом следует, что энергомеханическая обработка в вихревом слое приводит к увеличению деформационного растворения, а получаемые в результате пересыщенные твердые растворы увеличивают конечную плотность материала.

В рамках данного объяснения снижение плотности на втором участке кривой может быть отнесено к распаду метастабильных пересыщенных твердых растворов и выходу из них вольфрама. Это, в свою очередь, увеличивает удельный объем и ведет к появлению трещин. Поскольку данный процесс более интенсивен для образцов, подготовленных при помощи энергомеханической обработки, в силу их высокого пересыщения, снижение плотности в этом случае протекает более активно и при меньших температурах.

Обратный рост плотности на третьем этапе связан с интенсификацией диффузионного массопереноса между отдельными частицами вольфрама.

Для оценки параметров конечного продукта были проведены исследования значений его микротвердости, чтобы доказать, что снижение температуры спекания после введения наномодификаторов не оказывает существенного влияния на параметры конечного продукта. На рисунке 6.21 приведены данные измерения микротвердости по шкале Виккерса. В качестве образца использовался подвергнутый ИПС при 2000 °С вольфрамовый порошок, нагрузка составила 0,025 кгс.

Исходный вольфрамовый порошок после спекания имеет микротвердость, равную 565 МПа. Добавление никеля, как в случае турбулентного смешивания, так и в случае вихревой гомогенизации, показывает рост микротвердости после спекания, полученные значения которой составили 577 и 580 МПа соответственно. При использовании наномодификатора на основе железа аналогичные значения составили 578 и 585 МПа, в свою очередь нанопорошок вольфрама позволяет достичь еще более высоких значений микротвердости, а именно 590 МПа для турбулентного смешивания, что хорошо согласуется с тем, что введение добавки повышает спекаемость и, тем самым, должно увеличивать твердость образцов.



1 – без добавки; 2 – НП Ni, ТС, 1 ч; 3 – 0,5 масс. % НП Fe ТС, 1 ч;
 4 – 0,5 масс. % НП Ni ЭМО, 5 мин; 5 – 0,5 масс. % НП Fe ЭМО, 5 мин;
 6 – 0,5 масс. % НП W ТС, 1 ч

Рисунок 6.21 – Значения микротвердости спеченных при температуре 2000 °С образцов на основе вольфрама по шкале Виккерса при нагрузке 0,025 кгс

Сравнение турбулентного смешивания и гомогенизации в вихревом слое также показывает, что метод энергомеханической обработки позволяет добиться лучших показателей, что хорошо соотносится с данными, описанными выше.

6.3. Влияние наномодифицирования в аппарате вихревого слоя на свойства огнеупорных бетонов

Наиболее значимым свойством цементных растворов является их способность максимально возможно заполнять форму, в которую осуществляется заливка. Зачастую заливка осуществляется под действием вибрационной нагрузки на формуемый материал, но слишком длительное воздействие может привести к расслоению цементного раствора и, как следствие, ухудшению физико-механических характеристик конечного изделия. Поэтому важной научно-технической проблемой является повышение тиксотропности цементного раствора – растекаемости под действием вибрации. Достижение высокого показателя тиксотропности цементного раствора позволяет снизить количество дефектов в конечном изделии.

В качестве образца для исследований выбран низкоцементный огнеупорный муллитокорундовый бетон металлургического назначения, используемый в качестве опорных блоков в методической нагревательной печи листопрокатного цеха. Составными частями

огнеупорного бетона являлись вяжущее на основе $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, глинозем дисперсностью 100 мкм и бокситный заполнитель полифракционного состава.

С использованием метода низкотемпературной адсорбции азота определена величина удельной поверхности моноалюминатного вяжущего, ее значение составило $4,1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Состав вяжущего определен методом количественного рентгенофазового анализа. Установлено, что основа образца – это оксид алюминия в количестве 60 % по массе, тогда как количество $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ составило 29 и 8 % соответственно.

В качестве модифицирующей добавки в работе использовали наночастицы оксида кремния, полученные химическим методом путем разложения тетраоксида кремния в присутствии паров воды. Выявлено, что наночастицы находятся в агрегированном состоянии. Размер агрегатов колеблется в диапазоне от 1 до 2 мкм, при этом линейные размеры одиночных частиц составляют 10–20 нм. Величина удельной поверхности полученного нанопорошка оксида кремния составила $180 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рентгенофазовый анализ показал отсутствие кристаллической структуры в порошке SiO_2 , на рентгенограмме полученного нанопорошка оксида кремния наблюдается гало, свидетельствующее об аморфности материала.

Процесс модифицирования цементной смеси наночастицами оксида кремния осуществлялся посредством энергомеханической обработки компонентов в рабочей зоне аппарата с вихревым слоем АВС-80, после чего смесь затворялась водой в количестве 5,5 % от массы смеси. По окончании заполнения цементным раствором измерительного конуса, установленного на стеклянной подложке, начинался отсчет времени. По истечении минуты производился замер цементного пятна на поверхности стеклянной подложки. Объем измерительного конуса составил 20 см^3 . За окончательное значение принималась средняя арифметическая величина десяти повторений эксперимента для каждого образца модифицированного цементного раствора. Частота вибрации составляла 50 Гц.

Результаты эксперимента представлены в таблице 6.8.

В ходе дальнейшей работы по изучению воздействия наномодифицирующей добавки на свойства огнеупорного бетона проведено исследование влияния наномодифицирования в аппарате с вихревым слоем на процессы отверждения бетона из водоцементной смеси. С целью установления временных интервалов таких стадий твердения, как образование геля, рост кристаллов гидроксида кальция и отверждение бетона, цементное тесто было помещено в специальную форму, расположенную между двумя ультразвуковыми датчиками. Такая схема проведения эксперимента позволяла в режиме реального времени измерять скорость

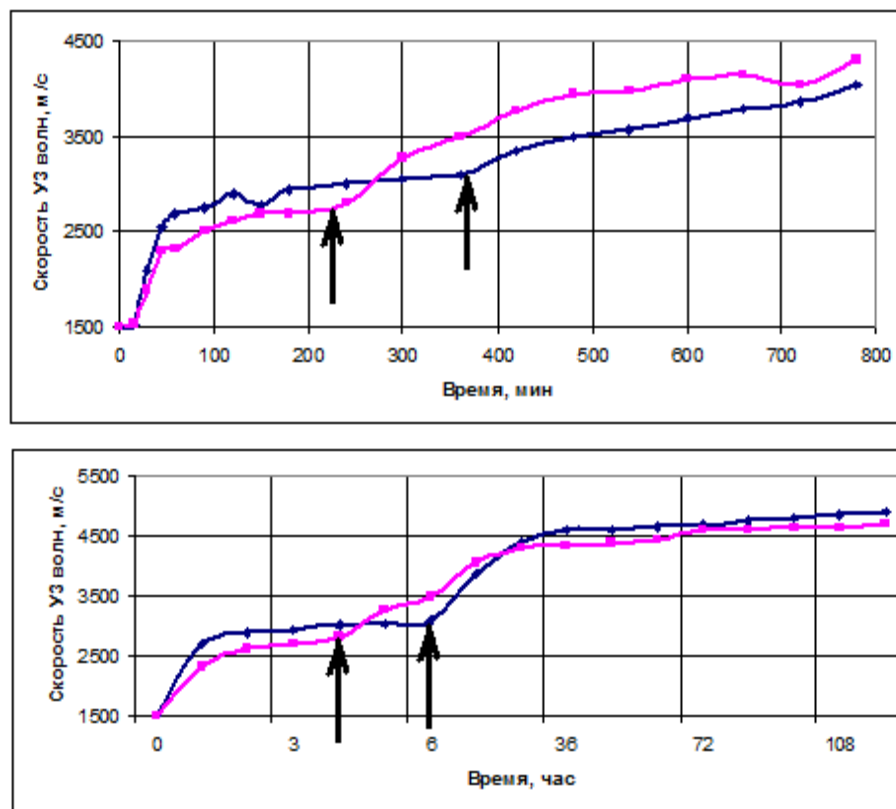
распространения ультразвуковых волн в объеме подвижных образцов и отмечать соответствующие временные интервалы процессов твердения.

Таблица 6.8 – Определение тиксотропности модифицированного цементного раствора

№	Содержание НП SiO ₂ , %	Диаметр пятна, мм
1	0	99
2	0,01	108
3	0,02	107
4	0,04	110
5	0,08	111
6	0,1	110
7	0,3	108
8	0,5	109

Проведенное исследование позволило сделать вывод, что добавка наночастиц оксида кремния увеличивает гидратационный период оксида кальция, что приводит к возникновению более плотной структуры значительно позже, чем в исходных материалах. Наиболее сильно это различие наблюдалось на образце, модифицированном нанопорошком оксида кремния в количестве 0,04 %. Результат исследования представлен на рисунке 6.22.

Процесс образования гелеобразных оболочек вокруг частиц цемента начинается практически через 5–10 мин после затворения водой и продолжается вплоть до пятидесятой минуты. В этот момент рост величины плотности раствора замедляется, так как большая часть цементных частиц уже прогидратировала. Следует отметить, что скорость распространения звука в данный период времени (50 мин) в образце с наночастицами оксида кремния значительно превышает аналогичный показатель в образце сравнения (2650 и 2400 м/с). Это позволяет сделать вывод, что наибольшей плотностью в данный временной промежуток обладает модифицированный образец, так как доля прореагировавших с водой частиц цемента в нем больше. Это можно объяснить увеличением реакционной способности частиц посредством энергомеханической обработки в аппарате с вихревым слоем. В момент, когда достигнуто максимальное количество гидратированных оболочек, процесс входит в стадию их роста, поэтому скорость изменения плотности раствора замедляется. Рост кристаллов продолжается до тех пор, пока вся влага в материале не будет задействована, после чего начинается процесс отверждения образцов.



светлая кривая – исходный образец, темная кривая – образец, модифицированный 0,04 % SiO₂
 Рисунок 6.22 – Результаты сквозной ультразвуковой дефектоскопии в различных временных координатах

По результатам экспериментов следует отметить, что отверждение наномодифицированных образцов начиналось значительно позже, нежели в образцах сравнения, а именно с разницей в 1–2 ч. Наибольшая разница во времени достигнута на материале, содержащем 0,04 % наночастиц оксида кремния. Значения составили 220 и 370 мин соответственно для образца сравнения и модифицированного цемента. Это объясняется более длительным удержанием влаги внутри образцов высокогидрофильными наночастицами оксида кремния.

По истечении времени эксперимента по итогам четырех дней установлено, что модифицированный образец имеет более плотную и менее дефектную структуру. Скорость распространения ультразвуковых колебаний в нем превышала аналогичный показатель образца сравнения более чем на 100 м/с.

Посредством проведения термогравиметрического анализа получены результаты, подтверждающие ранее установленные кинетические закономерности процессов отверждения. Изменение массы образцов бетонов фиксировалось при скорости нагрева 5 град/мин в

атмосфере воздуха от комнатной температуры до 1300 °С. В рамках эксперимента исследован также образец, механоактивированный без добавления наночастиц.

Анализ полученных данных показал, что наномодифицированные образцы действительно содержат большее количество адсорбированной и кристаллизационной воды, что хорошо согласуется с ранее полученными данными. Результаты расчетов термогравиметрических кривых представлены в таблице 6.9

Исследование показало (рисунок 6.23), что в случае модифицирования образца наночастицами оксида кремния он содержит большее количество влаги при ее одинаковом первоначальном содержании, что указывает на более полную гидратацию частиц цемента.

Таблица 6.9 – Результаты расчета термогравиметрических кривых

Образец	ΔT , °C	Первый этап			Второй этап		
		ΔT_1 , °C	Tm_1 , °C	$Vm_1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	ΔT_2 , °C	Tm_2 , °C	$Vm_2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$
1	25-1300	40-80	50	0,058	90-150	120	0,040
2	25-1300	40-100	55	0,065	90-160	120	0,055
3	25-1300	40-100	55	0,065	90-160	120	0,066

Образец	ΔT , °C	Третий этап			Четвертый этап		
		ΔT_1 , °C	Tm_1 , °C	$Vm_1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	ΔT_2 , °C	Tm_2 , °C	$Vm_2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$
1	25-1300	160-230	210	0,060	210-290	240	0,055
2	25-1300	160-230	210	0,087	210-300	240	0,079
3	25-1300	160-230	210	0,110	210-300	240	0,103

Образец	ΔT , °C	Пятый этап			Шестой этап		
		ΔT_1 , °C	Tm_1 , °C	$Vm_1 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	ΔT_2 , °C	Tm_2 , °C	$Vm_2 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$
1	25-1300	290-460	350	0,020	460-700	600	0,021
2	25-1300	290-460	350	0,030	460-700	600	0,041
3	25-1300	290-460	350	0,030	460-700	600	0,032

Примечание. ΔT – интервал протекания процесса, °C;

ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_n – температурный интервал протекания первого, второго, n -го этапов, °C;

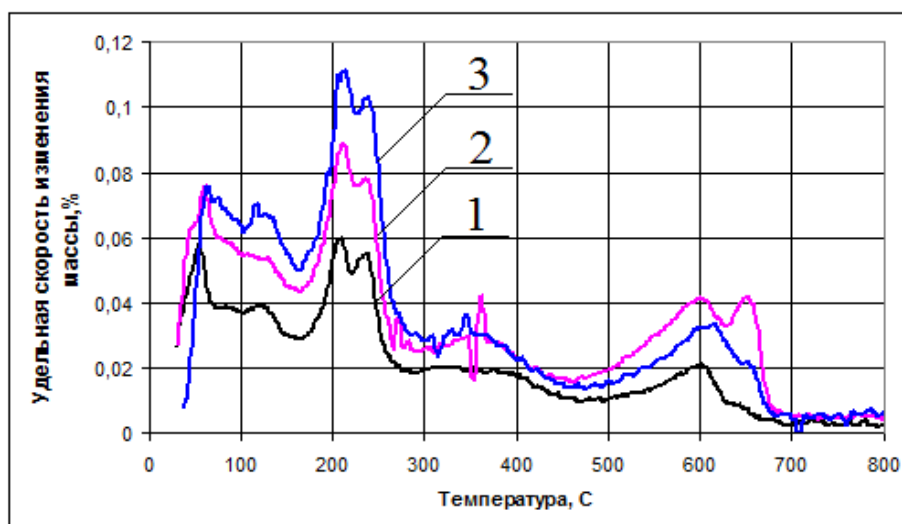
Tm_1 , Tm_2 , Tm_n – температура максимальной удельной скорости первого, второго, n -го этапов, °C;

Vm_1 , Vm_2 , Vm_n – максимальная удельная скорость первого, второго, n -го этапов, c^{-1} .

1 – образец сравнения; 2 – механоактивированный образец; 3 – образец, наномодифицированный 0,04 % оксида кремния.

С целью подтверждения выдвинутого предположения о более плотной структуре получаемого цементного камня все образцы исследованы методом гелиевой пикнометрии.

Определение открытой пористости образцов показало, что модифицирование огнеупорных образцов наночастицами оксида кремния позволяет снизить этот показатель на 22 % с 5,1 до 4,0 % для образца, содержащего 0,04 % наночастиц SiO_2 по массе бетона. Этот факт хорошо согласуется с ранее полученными данными и объясняется большей длительностью процесса гидратации частиц цемента. За окончательное значение принималось среднее арифметическое трех измерений открытой пористости образцов (таблица 6.10).



1 – образец сравнения; 2 – механоактивированный образец;

3 – образец, наномодифицированный 0,04 % оксида кремния

Рисунок 6.23 – Результаты термогравиметрического анализа муллитокорундовых образцов

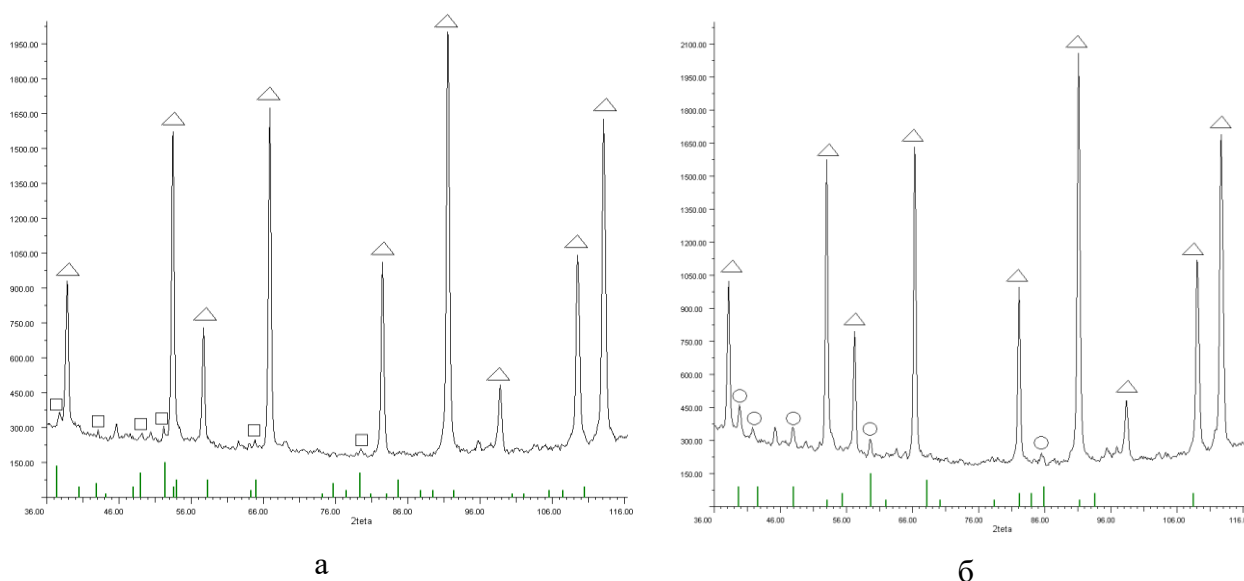
Таблица 6.10 – Результаты исследования модифицированных керамических образцов методом гелиевой пикнометрии

№	Содержание НП SiO_2 , %	Открытая пористость, % серия / среднее
1	0	5,0; 5,2; 5,0 / 5,1
2	0,01	4,4; 4,5; 4,8 / 4,6
3	0,02	4,5; 4,9; 4,7 / 4,7
4	0,04	4,2; 4,1; 3,8 / 4,0
5	0,08	3,9; 4,0; 4,3 / 4,1
6	0,1	3,9; 4,2; 3,9 / 4,0
7	0,3	4,8; 4,6; 4,6 / 4,7
8	0,5	4,5; 4,5; 5,0 / 4,7

Исследования фазового состава полученных материалов показали, что в процессе отверждения в модифицированных образцах протекает образование восьмиводного

алюмината кальция $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а не шестиводного, как это происходит в образце сравнения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 6.24). Следует отметить, что восьмиводная форма имеет более плотную структуру и высокие прочностные характеристики, что должно благотворно сказаться в последующем на физико-механических характеристиках бетонов в процессе их эксплуатации.

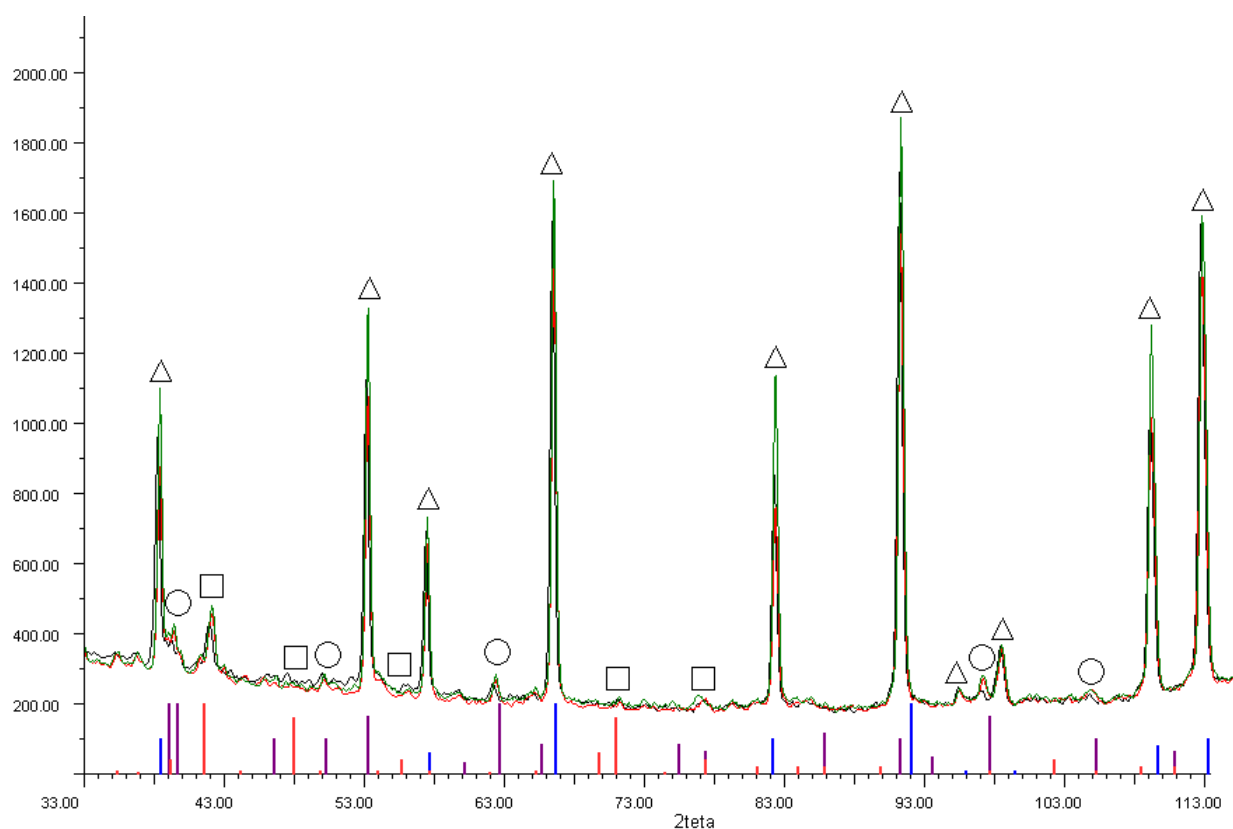
Однако восьмиводная форма алюмината кальция является чрезвычайно нестабильной и при повышении температуры свыше $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ легко перекристаллизуется в шестиводную форму, отдавая излишнюю воду. Тот факт, что в процессе гидратации наномодифицированных материалов образуется восьмиводная форма алюмината кальция, объясняется увеличенным интервалом гидратации цементных частиц, когда то же количество тепла выделяется в более широком временном интервале, не вызывая перегрева цементного теста в процессе отверждения. После спекания образцов их составы идентичны и определяются содержанием фаз Al_2O_3 , Al_2SiO_5 и CaSiO_3 (рисунок 6.25).



$\Delta - \text{Al}_2\text{O}_3$; $\square - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\circ - \text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$

а – образец сравнения; *б* – образец, наномодифицированный 0,04 % SiO_2

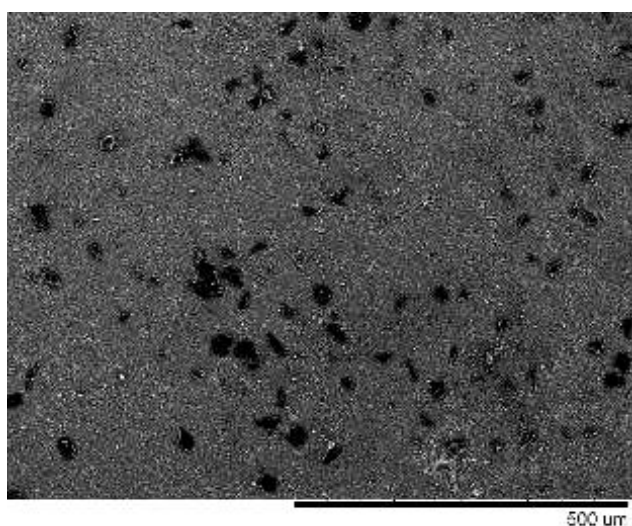
Рисунок 6.24 – Рентгенофазовые исследования образцов до и после спекания



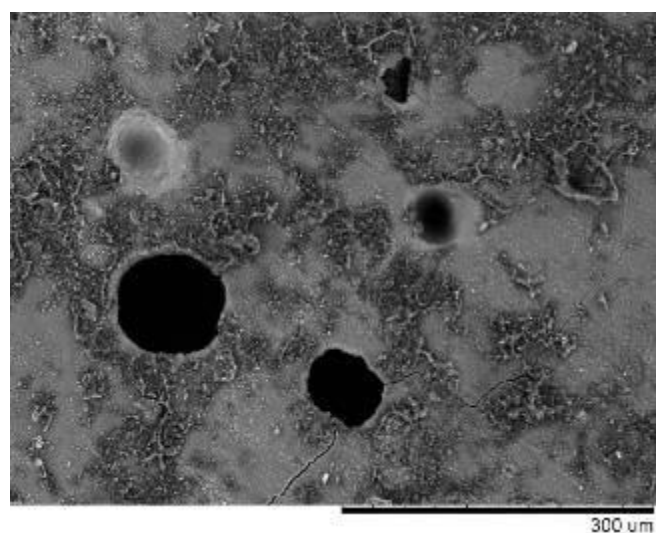
Δ – Al_2O_3 ; o – Al_2SiO_5 ; \square – CaSiO_3

Рисунок 6.25 – Рентгенофазовый анализ образцов после спекания

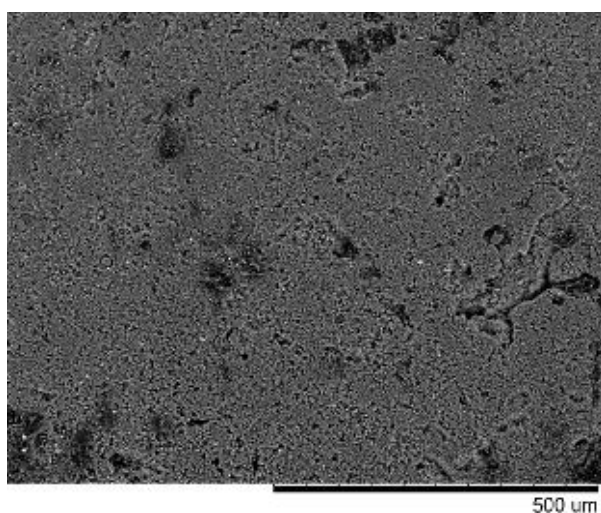
Для выявления степени дефектности получаемых образцов использован метод сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии образцов представлены на рисунке 6.26. Хорошо видно, что образцы, модифицированные 0,04 % SiO_2 , имеют более плотную структуру и практически не содержат приповерхностных пор, что говорит о незначительном выделении газовых пузырей в процессе вибрации и отверждения материала. Влага в большинстве своем удерживалась в составе затворенной смеси и ее испарение было незначительным. Кроме того, увеличенный интервал гидратации цементных частиц позволил добиться максимального сближения прогидратировавших частиц для образования более плотного тела цементного камня.



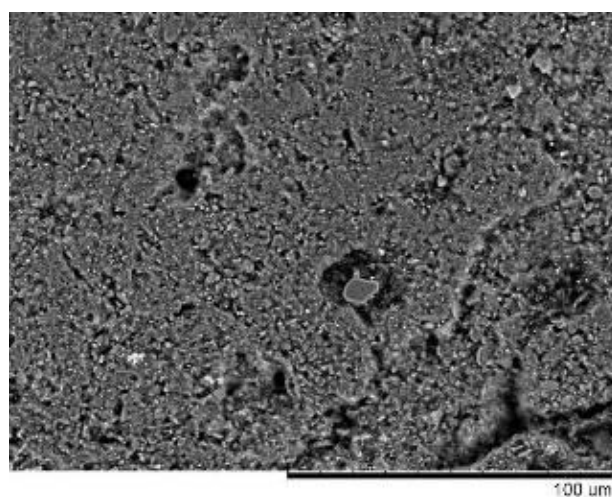
а



б



в



г

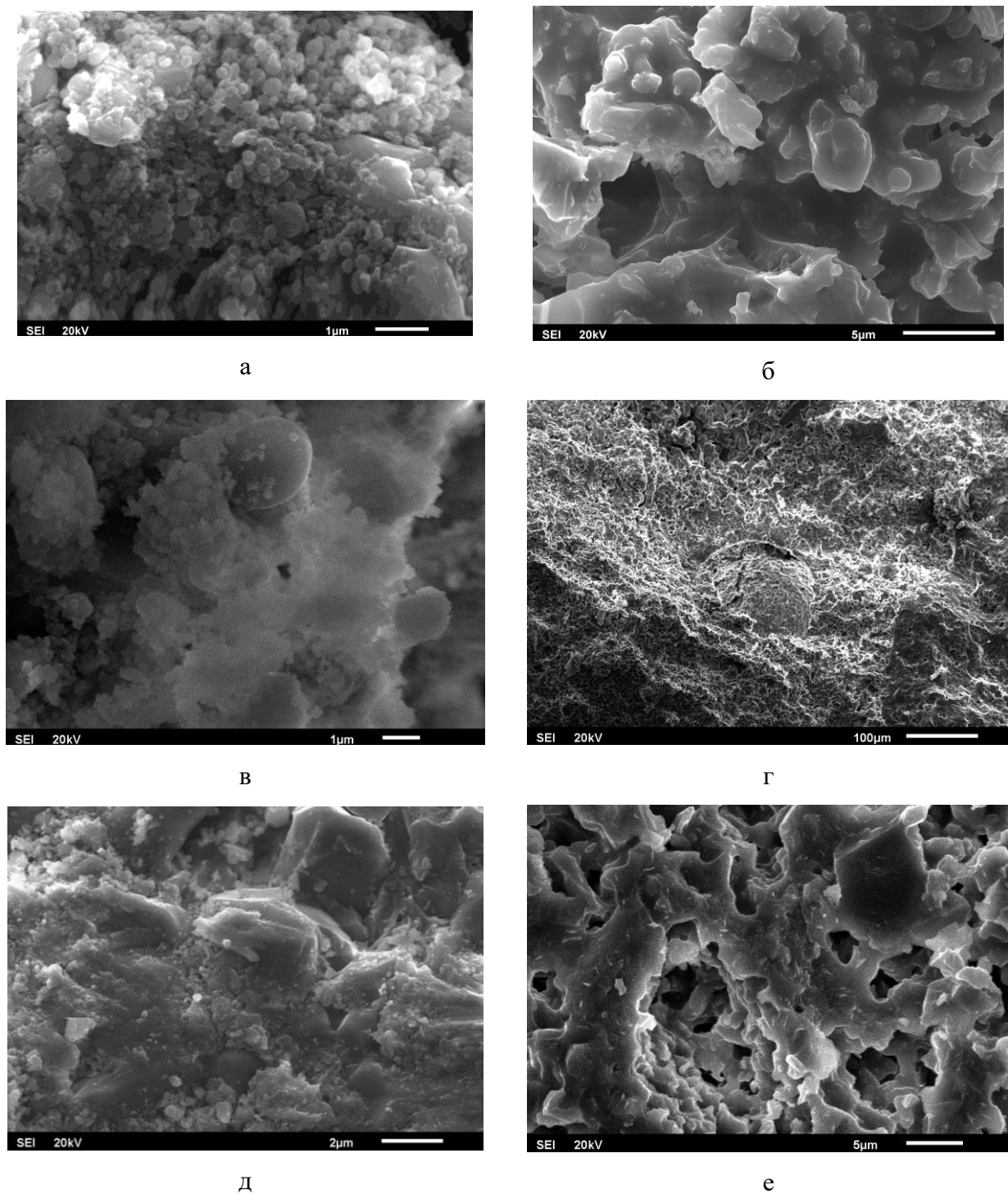
а, б – образцы сравнения; в, г – образцы, наномодифицированные 0,04 % SiO_2

Рисунок 6.26 – Микрофотографии образцов

Подробный анализ микроструктурных составляющих бетонных образцов (рисунок 6.27) позволяет сделать вывод, что образцы сравнения в большей части своего объема состоят из частиц с геометрией, находящейся в области «нановеличин» (50–150 нм), в то время как модифицированный образец имеет крупнокристаллическую структуру. Данная структура сложилась в результате быстрого протекания процесса гидратации и резкого тепловыделения, вызвавшего ускорение процесса гидратации и, как следствие, скорости образования зародышей в немодифицированном образце.

В то же время, микроструктура механообработанного, но не модифицированного образца напоминает структуру образца сравнения с одной лишь разницей – прогидратировавшие частицы сцеплены между собой в «клубки» вокруг частиц оксида

алюминия, которые являются подложкой для протекания реакции – ее кристаллизационными центрами. Ударно-механические воздействия на частицы оксида алюминия увеличивают дефектность его поверхности, благодаря чему он легче вступает в энергетическое взаимодействие с частицами цемента за счет большей поверхностной активности.



а, б – образец сравнения до и после спекания; *в, г* – образец, механоактивированный в АВС, до и после спекания; *д, е* – образец с НП SiO₂ 0,04 % масс. до и после спекания

Рисунок 6.27 – Микрофотографии образцов огнеупорного бетона

Несмотря на это, после проведения обжига структура кардинально меняется. А именно, гидратные наночастицы образца сравнения спекаются в массивные кристаллы, а крупнокристаллическая структура модифицированного образца, наоборот, становится более пористой. Причина этого – перекристаллизация восьмиводного алюмината в шестиводный, когда вышедшая из кристаллогидрата вода оставляет за собой поры в массивном кристалле, уменьшая тем самым площадь контакта между частицами и предотвращающая спекание образца целиком. Это положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках огнеупорного бетона, поскольку изменение линейных размеров в процессе термоциклирования – основной показатель устойчивой службы изделий данной категории.

Исследование влияния наномодифицирования в аппарате вихревого слоя на свойства огнеупорных бетонов не было бы полным без определения физико-механических характеристик образцов. А именно, исследования таких показателей, как прочность при сжатии, термоциклирование и температурный коэффициент линейного расширения.

Предел прочности образцов при сжатии определялся с использованием машины на растяжение/сжатие по ГОСТ 10180-90. Изготовление образцов проводилось по установленной методике для данного класса огнеупорных изделий. После затворения водой водоцементная смесь выдерживалась в форме в течение 24 ч, после чего производилась распалубка и сушка образцов при комнатной температуре в течение последующих 24 ч и далее высокотемпературная сушка на протяжении также 24 ч при температуре 110 °С. Данный регламент максимально соответствует технологическому процессу производства огнеупорных изделий в промышленных объемах.

Проведенные испытания наномодифицированных образцов подтвердили ранее полученные данные, что наибольшей прочностью обладают материалы, полученные механообработкой в аппарате с вихревым слоем в присутствии 0,04 % наночастиц оксида кремния. Результаты исследования на прочность при сжатии представлены в таблице 6.11. Видно, что при увеличении концентрации наночастиц оксида кремния прочность возрастает лишь до определенного предела, после чего значительно падает. Данный факт означает, что в теле огнеупорного бетона возникают значительные концентрационные неоднородности из агрегирующих друг с другом наночастиц, вероятность образования которых тем выше, чем больше их концентрация в бетоне.

Таблица 6.11 – Результаты испытаний на прочность при сжатии

Концентрация НП SiO ₂ , %	Нагрузка при разрушении, МПа
0	47, 47, 43, 45, 40 / 44
0,02	55, 58, 49, 49, 50 / 52
0,03	47, 53, 51, 51, 56 / 52
0,04	75, 70, 64, 68, 67 / 69
0,08	65, 66, 59, 70, 70 / 66

Помимо определения открытой пористости, проведены измерения кажущейся плотности огнеупорных образцов, которая учитывает не только открытую, но и закрытую пористость изделий. Данные измерений кажущейся плотности приведены в таблице 6.12. Для исследования были выбраны оптимальные концентрации, показывавшие на всех стадиях работы наивысшие показатели, а именно 0,04 и 0,08 % наночастиц SiO₂. По результатам исследования установлено, что кажущаяся плотность модифицированных изделий в среднем на 2–3 % выше образцов сравнения, что вновь подтверждает сходимость ранее полученных значений с использованием различных методов исследований.

Таблица 6.12 – Результаты исследования кажущейся плотности огнеупорных бетонов

Образец	Кажущаяся плотность, г/см ³	Результат испытаний, МПа	
		Серия	Среднее значение
Образец сравнения	2,75	46	52
	2,74	57	
	2,70	52	
0,04 % SiO ₂	2,75	77	78
	2,77	84	
	2,75	72	
0,08 % SiO ₂	2,78	63	65
	2,79	59	
	2,81	73	

Термостойкость образцов огнеупорных бетонов измерялась в соответствии с ГОСТ 7875-83: «Огнеупорные изделия. Метод измерения термической стойкости». Согласно стандарту, образцы бетонов разогревались до температуры 1300 °С (выдержка 10 мин) с последующим охлаждением в баке с водой комнатной температуры (выдержка 5 мин) и остыванием и высыханием на воздухе (выдержка 20 мин).

Следует отметить, что через 6–7 термических циклов образец сравнения начал выкрашиваться, отдельные зерна заполнителя, выходящие на поверхность, можно было отколоть руками без приложения значительного усилия. Появление волосяных трещин отмечалось на протяжении термических циклов с 4 по 10, после чего началось их уширение и значительный рост, что привело к разрушению образца бетона на 15-м термическом цикле (рисунок 6.28). В свою очередь бетон с добавкой 0,04 % оксида кремния по массе долгое время сопротивлялся росту и развитию волосяных трещин. Сквозная трещина в модифицированном образце появилась на 19-м термическом цикле, но, тем не менее, образец продолжал сопротивляться разрушению без приложения значительных усилий (рисунок 6.29).

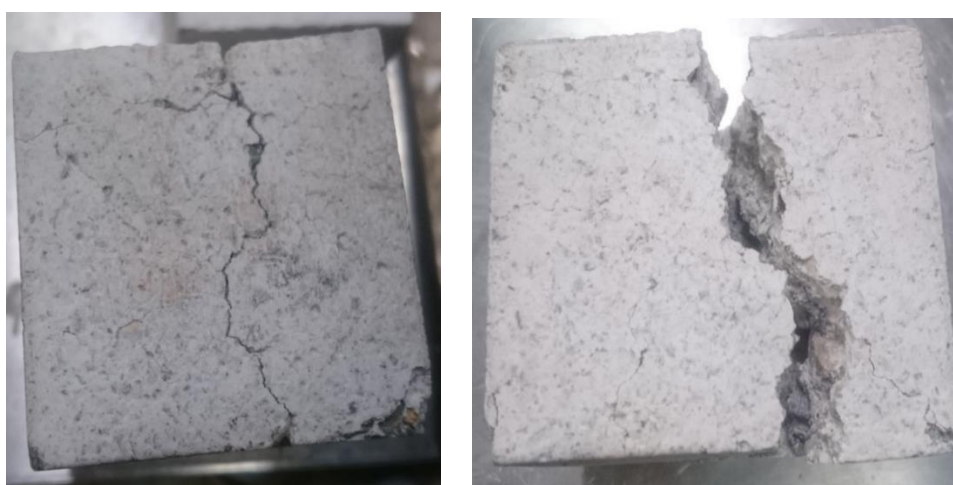


Рисунок 6.28 – Развитие трещины на образце сравнения – 9 и 15 термические циклы

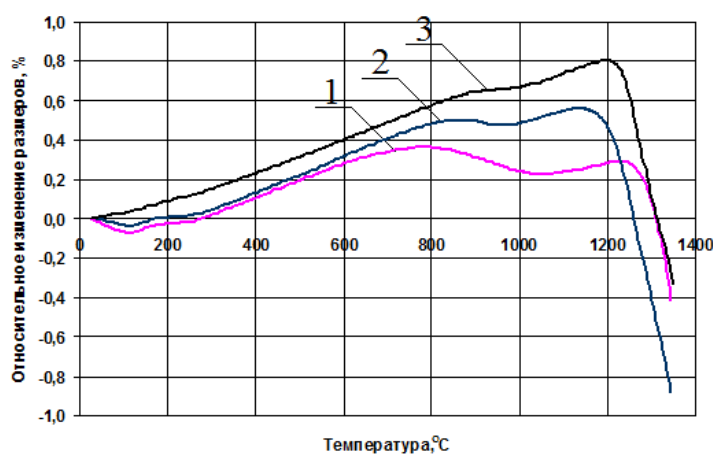


Рисунок 6.29 – Развитие трещины в модифицированном образце –
9 и 15 термические циклы

Таким образом, результаты исследования термостойкости показали некоторое увеличение его значения для наномодифицированного образца с концентрацией наночастиц оксида кремния 0,04 % масс. (19 термоциклов) по сравнению с немодифицированными образцами (15 термоциклов), что подтверждено данными визуальных исследований.

Помимо прочностных испытаний, полученные бетоны исследованы на предмет влияния наномодифицирования на показатель линейной усадки в процессе сушки, обжига и эксплуатации готового изделия. Дилатометрические исследования проведены в интервале температур 25–1350 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Как и в результатах, полученных ранее другими методами, в результатах дилатометрических исследований наблюдалось значительное расхождение между образцами сравнения и наномодифицированными образцами (рисунок 6.30). В наномодифицированном образце в процессе сушки отсутствовал какой-либо процесс усадки, как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области. Линейные размеры наномодифицированного огнеупора постоянно увеличиваются на протяжении всего процесса нагрева, что объясняется несколькими причинами. Во-первых, это отсутствие адсорбционной влаги, которая начинает испаряться сразу после незначительного нагрева. Данный тип усадки хорошо фиксируется на двух других образцах. Во-вторых, это отсутствие первичного спекания частиц в высокотемпературной области, так как наномодифицированный материал это тело, образованное крупными кристаллами восьмиводного алюмината, а не наночастицами шестиводного. Особо следует отметить тот факт, что наномодифицированный образец показал наибольшее значение относительного удлинения 0,8 %, что говорит о подвижности его объема в процессе термоциклирования.



1 – образец сравнения; 2 – механообработанный образец;
3 – образец, наномодифицированный 0,04 % SiO₂

Рисунок 6.30 – Результаты дилатометрических исследований огнеупорных образцов

Выводы по главе

Показано, что введение металлических нанопорошков в сочетании с энергомеханической обработкой в вихревом магнитном слое в течение 5 мин для микропорошка вольфрама и 3 мин для микропорошка железа увеличивает прессуемость по сравнению с исходными порошками и способно снизить требуемое давление прессования на 14 % при достижении одинакового уплотнения.

Добавка 0,5 масс. % наночастиц вольфрама или железа в их микронные порошки, соответственно, позволяет добиться увеличения усадки за счет заполнения межзеренного пространства и увеличения области контакта частиц, что ведет к активации массопереноса при спекании.

Введение 0,5 масс. % наночастиц никеля или кобальта в микронные порошки вольфрама или железа позволяет добиться снижения температуры спекания шихт до 1600 и 1400 °С. Это достигается в результате зернограничного скольжения микропорошков, что позволяет достичь плотности спеченного продукта, равной 97,7 и 98,3 % от максимально возможной, соответственно. Для порошка вольфрама был выявлен экстремальный характер зависимости уплотнения от температуры.

Кратковременная энергомеханическая обработка исходных порошков вольфрама и железа с наномодификаторами на основе никеля и кобальта приводит к снижению температуры спекания на 200 °С. Вместе с этим, происходит уплотнение данных материалов при искровом плазменном спекании за счет гомогенизации исходных микропорошков, активации их поверхности и возникновения метастабильных пересыщенных твердых растворов W в Ni или Co в результате деформационного растворения.

Добавление 0,5 масс. % наночастиц кобальта или никеля приводит к уплотнению порошковой стали Ст45 в процессе ее спекания за счет заполнения наночастицами межзеренного пространства, что в свою очередь приводит к росту контактных областей, благодаря чему облегчается их скольжение под действием капиллярных сил и тем самым активизируется процесс массопереноса во время спекания. Все это позволяет достигнуть высоких показателей уплотнения, в частности низкой пористости конечной структуры, а также улучшения механических свойств: роста твердости на 21,1 % и роста прочности на изгиб на 63,0 % относительно немодифицированного образца.

В ходе проведения исследований влияния наномодифицирования в аппарате вихревого слоя на свойства огнеупорных бетонов выявлено образование конструктивно новой структурной составляющей восьмиводного алюмината кальция, который имеет более плотную

и прочную структуру по сравнению с шестиводным алюминатом кальция, образующимся при традиционном формовании.

Показано, что добавка наночастиц оксида кремния посредством механообработки в аппарате с вихревым слоем способствует увеличению периода гидратации и, как следствие, образованию менее дефектной структуры цементного камня, что приводит к увеличению термостойкости на 18 %, снижению пористости на 22 %, увеличению прочности на 35–40 % и уменьшению усадки до значений, близких к нулевому.

7. ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ХОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

7.1. Оценка эффективности наномодифицирования огнеупорных бетонных смесей с использованием энергомеханических воздействий

С целью оценки эффективности наномодифицирования огнеупорных бетонных смесей с использованием энергомеханических воздействий были проведены полевые испытания на производственном участке листопрокатного цеха Череповецкого металлургического комбината ПАО «Северсталь».

Специально для испытаний по разработанной методике была изготовлена опытная партия огнеупорных блоков из наномодифицированных огнеупорных бетонных смесей с содержанием наноразмерного оксида кремния в количестве 0,04 %. Суммарная масса изготовленных блоков составила 1 тонну.

Огнеупорные блоки, изготовленные из наномодифицированных бетонных смесей и изготовленные по традиционной технологии, были установлены на выкатной телеге методической нагревательной печи, осуществляющей нагрев заготовок листопрокатного цеха. Установленные блоки служили опорами стальной заготовки и удерживали ее над поверхностью телеги, обеспечивая тем самым более равномерный прогрев со всех сторон. По истечении срока службы телега была помещена в секцию капитального ремонта, где провели разбор кладки для анализа результатов испытания.

Два из пяти огнеупорных изделий, полученных по традиционной технологии, вышли из строя из-за образования сквозных трещин еще до вывода телеги на техническое обслуживание (рисунок 7.1 а, б). Все блоки из наномодифицированных бетонных смесей сохранили физическую целостность, их срок эксплуатации был продлен после технического обслуживания до момента полного разрушения (рисунок 7.1 в, г, д.). В результате было экспериментально установлено, что средний срок эксплуатации огнеупорных изделий из наномодифицированных бетонных смесей на 20 % выше, чем у образцов, полученных по традиционной технологии. Повышение срока службы огнеупорных изделий позволило рекомендовать разработанную технологию для внедрения в промышленную цепочку производства огнеупоров.

По результатам работы были получены документы о защите прав интеллектуальной деятельности на процесс наномодифицирования, на способ производства наномодифицированной огнеупорной смеси и ее состав [317; 318].



а



б



в



г



д

а, б – огнеупорные блоки, изготовленные по традиционной технологии;
в, г, д – огнеупорные блоки, изготовленные из наномодифицированных смесей

Рисунок 7.1 – Огнеупорные блоки выкатной телеги после эксплуатации

7.2. Использование наномодифицированных порошков в 3D-печати

Благодаря возможности создания объемных изделий на основе 3D-моделей применение аддитивных технологий с каждым годом стремительно растет. Существует довольно много технологий 3D-печати пластиком, специальными видами резины, керамикой и т. д. Большие перспективы развития и применения имеют технологии печати металлическими порошками: они позволяют получать объемные изделия по технологиям селективного лазерного плавления SLM (Selectivelasermelting) и селективного лазерного спекания SLS (Selectivelasersintering). В технологиях SLS в качестве исходных материалов, как правило, используют полимерные

порошки и образцы изделий имеют достаточно высокую пористость. Таким образом, технология SLM, позволяющая использовать порошки металлов в качестве исходного материала, в настоящее время не имеет альтернатив.

К материалам для 3D-печати предъявляют жесткие требования к форме частиц порошков, фракционному и химическому составу. Самые качественные порошки для аддитивных технологий производятся в Германии и США. Недостатком является их высокая стоимость. Порошки российского производства, к сожалению, не дотягивают по качеству до китайских аналогов. В связи с этим повышение качества российских порошковых смесей для 3D-печати является очень важной и актуальной задачей.

Мировым лидером в производстве изделий методом SLM является германский электротехнический концерн Сименс, поставляющий, в том числе и энергоблоки для энергетических станций. Самый большой 3D-принтер в России для печати металлом разработан специалистами Государственного научного центра РФ АО «ЦНИИТМАШ». Область рабочей камеры составляет 550×550 мм.

Наибольших успехов в разработке технологий и оборудования для 3D-печати металлических изделий добились в Институте лазерных и сварочных технологий (ИЛИСТ) г. Санкт-Петербург и Национальном исследовательском университете «МЭИ». На базе НИУ «МЭИ» с целью коммерциализации научных разработок было организовано ООО Малое инновационное предприятие «Аддитивные технологии МЭИ»: налажено опытно-промышленное производство изделий, в том числе медицинского назначения, а именно, зубных коронок. Для получения изделий используется собственная технология быстрого селективного лазерного плавления (RSLM), контролируемая с помощью комплекса уникального программного обеспечения.

На рисунке 7.2 показан внешний вид установки для производства изделий методом RSLM. Кроме основного модуля с блоком управления и устройством для охлаждения лазера производственный участок включает в себя два баллона объемом до 40 л, вытяжную и просеивающую станции, пескоструйную установку, компрессор и печь для термообработки.



Рисунок 7.2 – OEM модуль для изготовления объемных изделий из металлических порошковых материалов по технологии быстрого селективного лазерного плавления

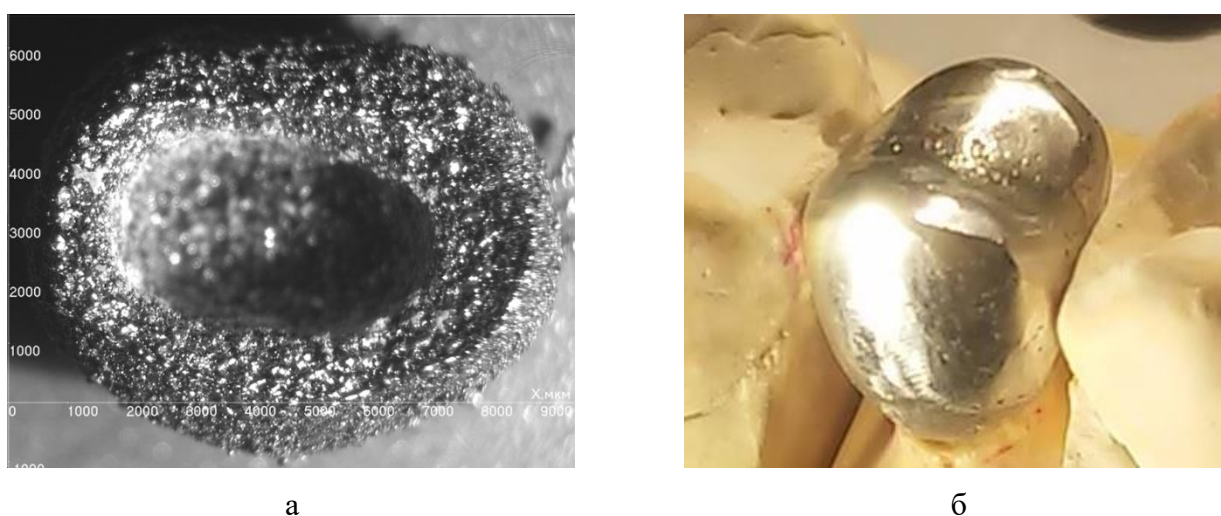
В любом производстве задачи снижения брака, повышения производительности и качества продукции стоят на первом месте. Основными проблемами, приводящими к возникновению брака, являются недостаточная сферичность применяемых частиц и проблемы теплопередачи от верхней части частицы к подложке. В ходе процесса верхняя часть частицы расплавляется, нижняя в это время еще находится в твердом состоянии и требуется время на ее полное расплавление и приплавление к поверхности изделия. Чем больше контакт лазера с частицей, тем интенсивнее происходит испарение материала, что приводит к осаждению части испарившегося вещества на стекле. Таким образом, возникает необходимость периодически останавливать процесс печати для проведения чистки.

Применение наномодифицирования в аппаратах вихревого слоя позволило получить частицы порошков микрометровых размеров с распределенными на их поверхности наночастицами. При взаимодействии частицы и луча лазера наночастицы выступают как центры плавления, частицы микрометровых размеров начинают плавиться не только сверху, но и снизу; это способствует улучшению теплопередачи, лучшему сцеплению слоев и увеличению плотности получаемых изделий. Энергомеханическая обработка также способствует сфероидизации частиц, а нанодисперсная составляющая заполняет неровности поверхности.

С целью подтверждения теоретических предположений по разработанной в главе 5 методике была наномодифицирована наночастицами кобальта партия порошка марки LPW

CoCr-ААНТCoCr. После наномодифицирования с помощью газового сепаратора была отсеяна фракция 15–45 мкм, которая требовалась для 3D-печати. Наночастицы, не прилипшие к поверхности порошков, были удалены на стадии сепарации.

Из наномодифицированного порошка была изготовлена опытная партия зубных коронок (рисунок 7.3), которые имели более высокую плотность по сравнению с изделиями, изготовленными из того же материала без наномодифицирования. При изготовлении партии коронок использовали один луч мощностью 41 Вт. Сканирование осуществлялось со скоростью 50 мм/с. Шаг штриховки составлял 100 мкм. По результатам испытаний был составлен акт (см. приложение 3).



а – нижняя часть необработанной коронки; *б* – шлифованная коронка в гипсовой форме

Рисунок 7.3 – Зубная коронка, изготовленная по RSLM-технологии на оборудовании
ООО Малое инновационное предприятие «Аддитивные технологии МЭИ»

7.3. Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод от ионов свинца, меди и цинка

Оценку эффективности использования НП железа для очистки промышленных стоков от тяжелых металлов (свинца, меди и цинка) проводили на модельных системах и воде из системы газоочистки доменного цеха (ГОДЦ) металлургического комбината ПАО «Северсталь», состав которой представлен в таблице 7.1 [319]. Концентрации растворенных ионов определяли методами ионоселективной потенциометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии. Для сравнения эффективности очистки проведены эксперименты по очистке с использованием природных сорбентов (шунгит, глауконит), а также искусственного активированного коксового угля.

Таблица 7.1 – Состав сточной воды ГОДЦ

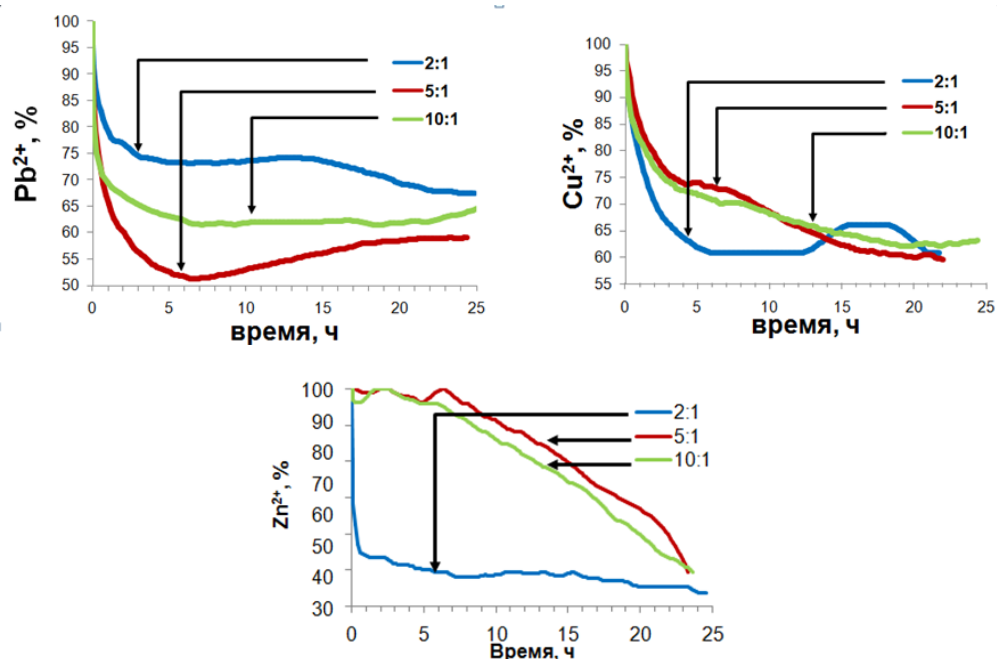
Элемент	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Концентрация, мг/л	223	<0,01	0,023	384	32,1	0,67	213	0,028	12,2	1,18

Анализ осуществляли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «iCAP 6300 Radial View» (Thermo Electron Corporation, США).

7.3.1. Методика проведения экспериментов по очистке модельных систем

Для проведения экспериментов по очистке модельных систем готовили водные растворы $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $ZnCl_2$ с концентрацией ионов свинца, меди и цинка 100 мг/л. Измерения проводили методом ионоселективной потенциометрии на лабораторном пятиканальном иономере/кондуктометре «АНИОН 4155», с помощью ионоселективных электродов Элит-227 (Cu^{2+}), Элит-231 (Pb^{2+}), ХС - Zn^{2+} . В качестве электродов сравнения использовали двухключевые лабораторные электроды ЭСр-10101-3,5. В растворы помещали полученный НП железа и воздействовали ультразвуком «Hielscher UP200S» (Германия) мощностью 400 Вт в течение 1 мин. Ультразвуковое воздействие необходимо для лучшего распределения наночастиц железа по всему объему исследуемого раствора, а также для активации. Измерения проводили каждые 10 мин в течение суток. По истечении 24 ч растворы фильтровали и проводили конечные измерения. Эксперименты проводили при массовых соотношениях железа и исследуемых ионов 2:1, 5:1 и 10:1.

В качестве очистителя применяли НП железа, полученные химико-металлургическим методом в присутствии сурфактанта додецилсульфата натрия. Зависимости изменения концентраций свинца, меди и цинка в зависимости от соотношения железо/ион показаны на рисунке 7.4.



a – свинец; *б* – медь; *в* – цинк

Рисунок 7.4 – Изменение концентрации загрязняющего иона от времени

Характерной особенностью всех полученных кривых является наличие значительных скоростей процесса в течение 1 ч после введения порошков. В связи с этим были построены графики зависимостей скорости процесса очистки от загрязняющих ионов от времени в интервале до 1 ч (рисунок 7.5).

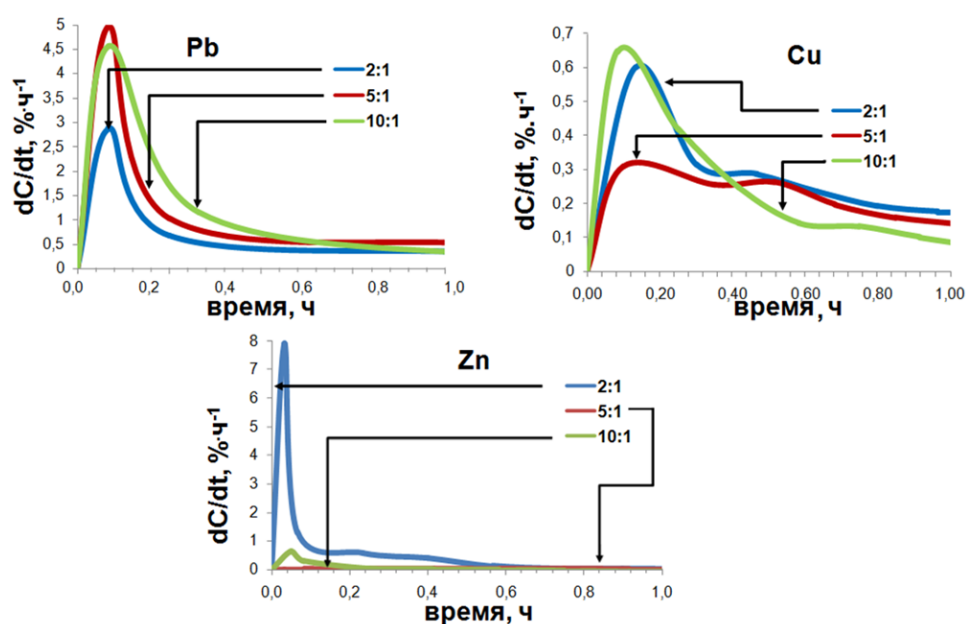


Рисунок 7.5 – Изменение скорости очистки воды от загрязняющих ионов в зависимости от времени

В таблице 7.2 приведены кинетические характеристики процесса.

Таблица 7.2 – Результаты экспериментов по очистке модельных систем от различных ионов

Параметр	Массовое соотношение железо/ион								
	Pb			Cu			Zn		
	2:1	5:1	10:1	2:1	5:1	10:1	2:1	5:1	10:1
Минимальная концентрация, %	68	52	61	61	59	62	35	40	40
Время достижения минимальной концентрации, ч	24	6	9	6	24	22	24	24	24
Концентрация иона после 24 ч, %	68	59	63	61	59	63	35	40	40
Максимальная скорость очистки, % в час	3	5	4,5	0,6	0,3	0,65	8	0,1	0,5
Время достижения максимальной скорости очистки, ч	0,02	0,02	0,02	0,2	0,15	0,1	0,02	0,02	0,02

Минимальная концентрация ионов свинца на модельной системе составляла 52 % при соотношении железо/ион 5:1. Время достижения минимальной концентрации составило 6 ч. За последующие 18 ч концентрация в растворе повысилась до 59 %. Согласно литературным данным механизмом очистки от ионов свинца НП железа является сорбция с частичным химическим восстановлением. Повышение концентрации со временем, видимо, связано с десорбцией ионов Pb^{2+} в результате изменения внешних температурных условий. Максимальная скорость очистки составляла 5 % в час и зафиксирована через 10 мин после начала опыта.

При очистке от ионов меди оптимальное соотношение железо/ион также составило 5:1. Концентрация иона снижалась в течение всего времени эксперимента и достигла значения 59 %. Максимальная скорость очистки достигалась через полчаса после начала эксперимента и составляла 0,3 % в час, что в 15 раз ниже, чем для иона свинца. Полученная разница может быть объяснена различным механизмом очистки. Для меди имеет место только восстановительное осаждение.

Для случая очистки от ионов цинка кривые изменения концентраций для соотношений 2:1 отличаются от кривых, полученных при соотношениях 5:1 и 10:1. Все линии стремятся к концентрации 35–40 %, но в случае соотношения железое/ион 2:1 на начальном этапе наблюдается высокая скорость процесса. Максимальная скорость процесса составляет 8 % в час и достигается в течение 10 мин. Минимальная концентрация ионов цинка составила 35 % через 24 ч. Механизм удаления ионов примеси – сорбция и поверхностное

комплексобразование. Таким образом, для дальнейших экспериментов использовали соотношения железо/ион 5:1 для свинца и меди и 2:1 для цинка.

7.3.2. Результаты экспериментов по очистке модельных систем с помощью нанопорошка железа, полученного боргидридным методом

Эксперименты проводили при оптимальных массовых соотношениях, определенных выше. Время эксперимента составляло 24 ч. Для всех случаев максимальную степень очистки от свинца наблюдали при добавлении в раствор НП железа, полученных в присутствии в качестве ПАВ ДСН (таблица 7.3). Это связано с самой большой удельной поверхностью данного образца. Значение $S_{уд}$ составляло 21,6 м²/г. Таким образом, полученные данные указывают, что эффективность очистки сильно зависит от значений удельной поверхности применяемых порошков.

Таблица 7.3 – Результаты экспериментов по очистке модельных систем от различных ионов

Материал	Минимальная остаточная концентрация ионов, %		
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Fe	22	25	18
Fe Этанол	50	52	42
Fe ЭДТА	40	48	37
Fe ДСН	10	15	5

7.3.3. Результаты эксперимента по очистке реальных систем

Для сравнения эффективности очистки с традиционными материалами, применяемыми на практике, проводили эксперименты с использованием природных сорбентов (шунгит, глауконит), а также искусственного активированного кокосового угля (рисунок 7.6, таблица 7.4). Установлено, что шунгит наиболее эффективен из рассмотренных природных сорбентов. Однако степень очистки 22 % явно недостаточна для достижения предельно допустимых концентраций. Активированный уголь практически не оказывает влияния на концентрацию ионов цинка в течение времени. Применение НП железа, полученного боргидридным синтезом, позволяет достичь степени очистки воды от цинка 50 %.

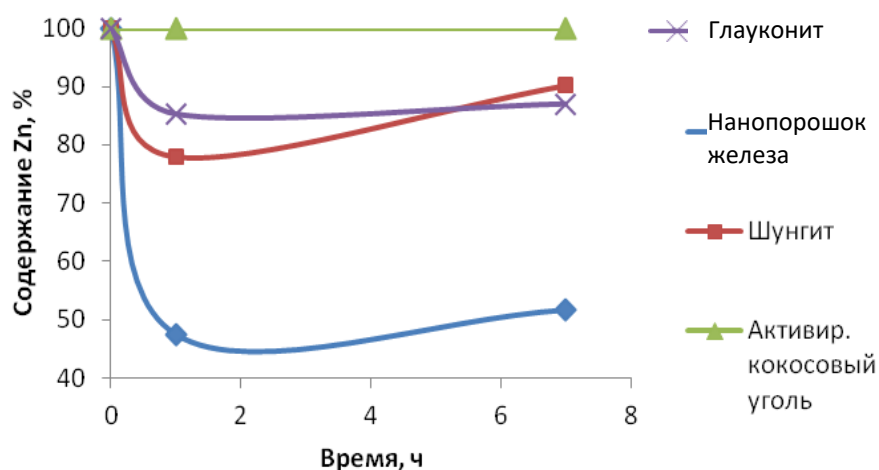


Рисунок 7.6 – Изменение концентрации ионов цинка от времени для различных адсорбентов

Таким образом, на основе сравнения данных по очистке систем с помощью НП, полученных разными методами, можно сделать вывод, что эффективность очистки также зависит от формы частиц и их пространственного расположения. В частности, при одинаковой удельной поверхности нанопорошки, полученные боргидридным методом, в среднем имеют эффективность в два раза выше, чем НП, синтезированные химико-металлургическим методом.

Таблица 7.4 – Результаты эксперимента по очистке воды ГОДЦ

Адсорбент	Время, ч	Концентрация, мг/л									
		Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Нанопорошок железа	0	223	<0,01	0,023	384	32,1	0,67	213	0,028	12,2	1,18
	1	221	<0,01	0,011	375	22,0	0,67	208	0,017	11,6	0,56
	7	222	<0,01	0,014	377	21,6	0,68	207	0,044	11,7	0,61
Шунгит	0	223	<0,01	0,024	386	32,1	0,67	213	0,028	12,2	1,22
	1	221	<0,01	0,020	374	31,0	0,67	208	0,100	11,6	0,95
	7	222	<0,01	0,016	379	31,8	0,68	207	0,098	11,7	1,10
Глауконит	0	223	<0,01	0,022	383	32,2	0,66	211	0,029	12,2	1,15
	1	220	<0,01	0,019	376	31,4	0,64	207	0,028	11,9	0,98
	7	220	<0,01	0,019	380	32,4	0,66	209	0,028	12,0	1,00
Активированный кокосовый уголь	0	223	<0,01	0,020	378	31,9	0,66	209	0,027	12,1	1,10
	1	222	<0,01	0,019	372	31,2	0,65	206	0,029	11,9	1,10
	7	220	<0,01	0,019	383	31,8	0,66	212	0,028	12,1	1,10

Эксперименты показали эффективность применения нанопорошков железа для очистки сточных вод предприятий черной металлургии. Несомненным преимуществом применения

НП железа является отсутствие необходимости строительства дополнительных сооружений. Согласно полученным результатам применение наночастиц железа для очистки сточных вод ГОДЦ в несколько раз эффективнее самых распространенных на настоящий момент сорбентов.

7.4. Нанопорошки и наномодифицированные смеси для производства

Введение нового, даже более качественного сырья в условиях производства, как правило, требует достаточно больших усилий ввиду необходимости заново подбирать режимы и, возможно, перестраивать технологическую цепочку. Кроме того, есть риски получить на выходе бракованную партию или привести к простоем оборудования; это может привести к значительным убыткам.

Таким образом, крупные производители металлической продукции не заинтересованы в проведении каких-либо экспериментов с исходным сырьем без лишней необходимости. Кроме того, стоимость нанодисперсного материала и низкие объемы производства объективно не позволяют претендовать на какое-либо внедрение на крупных предприятиях. Таким образом, потенциальными потребителями НП и наномодифицированных смесей могут выступать научно-производственные фирмы, малые инновационные предприятия, нацеленные на разработку и внедрение новых и инновационных технологий.

С целью изучения спроса и поиска постоянных потребителей осуществляется производство и продажа небольших партий НП железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама, а также их оксидов фирмой ООО «Функциональные наноматериалы», созданной в соответствии с ФЗ № 217 на базе НИТУ «МИСиС» г. Москва.

Продажа наномодифицированных порошковых смесей производится через ООО Научно Производственная фирма «Материалы-К», которая занимается производством и продажей сырья и материалов для металлургического производства с 1997 года и имеет большую клиентскую базу, в том числе, среди производителей продукции методом порошковой металлургии. На рисунке 7.7 представлены фото реализуемой продукции.

Данные по потреблению могут лежать в основе технико-экономического обоснования для потенциальных инвесторов запуска опытно-промышленного участка по производству металлических НП железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама и их оксидов.



Рисунок 7.7 – Наномодификаторы железа, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама (маленькие баночки) и наномодифицированные порошки (большие баночки) для изготовления изделий методом порошковой металлургии

7.5. Применение нанопорошков железа для преобразования структуры литого чугуна

Совместно с НАО «КазНИТУ им. К.И. Сатпаева», Республика Казахстан, нанопорошки железа и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были опробованы в качестве материалов для преобразования структуры литого чугуна в твердофазном состоянии. Чугун обладает высокой хрупкостью и в качестве конструкционного материала практически не используется. Поэтому на практике осуществляется его переработка в сталь окислительной плавкой. В то же время расплав чугуна обладает хорошей жидкотекучестью и позволяет получать чугунные литые изделия.

Для повышения прочности и деформируемости чугунные изделия подвергали термохимической обработке с покрытием его рабочей поверхности нанодисперсным оксидом железа и нагревом системы до 1000–1100 °С, при которой происходило твердофазное обезуглероживание, и образовывалось стальное покрытие определенной толщины. Результат использования указанных нанопорошков показал повышение скорости протекания твердофазных реакций и улучшение качества получаемого конструкционного изделия на основе чугуна.

Выводы по главе

Совместно с ПАО «Северсталь» установлена эффективность применения наномодифицированных огнеупорных блоков в условиях листопрокатного цеха. Наномодифицированные блоки (изготовленные из наномодифицированной смеси) показали на 20 % больший срок службы по сравнению с блоками, изготовленными по традиционной технологии из того же материала, вследствие более высокой прочности.

Показана эффективность применения нанопорошков железа для очистки сточных вод системы газоочистки доменного цеха (ГОДЦ) металлургического комбината ПАО «Северсталь» по сравнению с традиционными методами очистки.

Применение наномодифицированных порошков в процессах 3D-печати методом селективного лазерного плавления на базе НИУ «МЭИ» позволило улучшить качество зубных коронок и снизить процент брака.

На базе ООО «Функциональные наноматериалы» создан участок по модифицированию микронных порошков. Потребителями модифицированных смесей являются предприятия, занимающиеся изготовлением деталей методом порошковой металлургии. Продажи осуществляются, в том числе, через НПФ «Материалы-К» г. Тула.

ВЫВОДЫ

1. На основе комплексного исследования экспериментально определены и теоретически обоснованы параметры для регулирования свойств нанопорошков железа в ходе их получения химико-металлургическим методом, обеспечивающие получение продукта с заданной дисперсностью, морфологией и фазовым составом из сырья различной природы: солей, техногенных отходов, железорудных материалов и окалины. Наиболее значимыми параметрами, определяющими свойства наноразмерных кислородсодержащих промежуточных продуктов, являются природа прекурсоров, наличие ПАВ на стадии осаждения и температура прокаливания. Свойства металлических нанопорошков существенно зависят как от дисперсности исходных наноразмерных кислородсодержащих частиц, так и от температурно-временных условий их металлизации.

2. Разработан комплекс приемов, позволяющих регулировать дисперсность и морфологию гидроксидных осадков; исследовано влияние типа и концентрации сурфактантов, добавленных в реакционную систему на стадии осаждения гетита, на дисперсность, кинетические закономерности металлизации и оптимальные условия процессов формирования металлических нанопорошков железа с заданным средним размером частиц в пределах от 20 до 100 нм.

3. Разработаны технологические схемы, позволяющие максимально полно извлечь: вольфрам из отвалов Тырныаузского ГОК и пыли, образующейся при заточке твердосплавного инструмента; молибден из отработанных алюмокобальтмолибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов марок АКМ и ГО-70; железо из отходов индийского железорудного концентрата и железной окалины прокатного производства (Казахстан); получены укрупненные партии чистых нанопорошков вольфрама, молибдена и железа в количестве 0,1–0,5 кг с размером частиц менее 100 нм.

4. Экспериментально определена величина «тонкого слоя» нанопорошка ($\delta < 1$ мм), в пределах которого в неподвижном слое время восстановления нанопорошков практически не зависит от высоты насыпки.

5. Исследованы кинетические закономерности восстановления наноразмерных и микрокристаллических оксидов NiO , Co_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в неподвижном слое без и при наложении магнитного поля в условиях энергомеханической обработки в вихревом магнитном поле, а также в тонких слоях на поверхности вращающегося магнитного бара-бана. Зафиксировано не отмеченное ранее явление замедления процессов восстановления нанопорошков в неподвижном слое при наложении магнитного поля (до 19 % по сравнению со случаем без наложения поля). Показано, что использование энергомеханической обработки

в вихревом слое ферромагнитных частиц позволяет ускорить процессы восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов в 3–5 раз по сравнению с неподвижными слоями, способствуя их интенсивному протеканию при пониженных температурах.

6. Создана и подтверждена на практике эмпирическая модель механизма и кинетики процесса восстановления наноразмерных частиц оксидов металлов, позволяющая рассчитать время их восстановления водородом в тонких слоях, где влияние молекулярной диффузии газа практически отсутствует.

7. Разработана конструкция модуля для восстановления нанопорошков группы железа в тонких слоях на поверхности магнитного барабана непрерывного действия производительностью 16,1 г/ч для печи размера 40×330 мм с возможностью масштабирования путем совмещения нескольких модулей в одной установке.

8. Сконструирована установка ABC-80 на основе аппарата вихревого слоя и определены режимы ее работы, позволяющие равномерно распределять наночастицы в смесях металлических и оксидных частиц микронного размера с производительностью обработки до 80 кубометров модифицируемого материала за смену.

9. Установлено, что модифицирование наночастицами порошков железа и вольфрама в установке ABC-80 позволяет снизить температуру их спекания на 100 и 200 °С соответственно и увеличить максимальную относительную плотность спеченных образцов вольфрама до 98,3 % при введении 0,5 % (по массе) нанопорошка никеля.

10. Показано, что модифицирование цемента наночастицами диоксида кремния посредством энергомеханической обработки в аппарате с вихревым слоем способствует увеличению периода гидратации огнеупорных бетонов, следствием чего являются увеличение термостойкости на 18 %, снижение пористости на 22 %, увеличение прочности на 35–40 % и уменьшение усадки до значений, близких к нулевым. Совместно с ПАО «Северсталь» установлено, что огнеупорные блоки, изготовленные из модифицированных огнеупорных смесей, в условиях листопрокатного цеха металлургического комбината имеют на 15–20 % больший срок службы по сравнению с блоками, изготовленными по традиционной технологии из того же материала.

11. Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод системы газоочистки доменного цеха металлургического комбината ПАО «Северсталь» повышает ее эффективность в 1,5–2 раза по сравнению с наиболее распространенными сорбентами.

12. Модифицирование наночастицами кобальта микронных порошков, используемых в процессах 3D-печати методом селективного лазерного плавления, позволяет улучшить качество стоматологических эндопротезов, производимых на базе НИУ «МЭИ», и снизить процент брака на 10–15 %.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- $D_{\text{ср}}$ средний размер частиц по данным измерения удельной поверхности
- $D_{\text{шер}}$ средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера
- $D_{\text{эл}}$ средний размер частиц по данным электронной микроскопии
- $E_{\text{а}}$ энергия активации
- $\text{Fe}_{\text{н}}$ нанопорошок железа, полученный из нитрата
- $\text{Fe}_{\text{хл}}$ нанопорошок железа, полученный из хлорида
- Na-ЭДТА динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$)
- RSLM быстрое селективное лазерное плавление (rapid selective laser melting)
- $r_{\text{кр}}$ радиус зародыша критического размера
- SLM селективное лазерное плавление (selective laser melting)
- SLS селективное лазерное спекание (selective laser sintering)
- $S_{\text{уд}}$ удельная поверхность
- ABC аппарат вихревого слоя
- АКМ алюмокобальтмолибденовый катализатор
- ВИМС вторичная ионная масс-спектрометрия
- ВМБ вращающийся магнитный барабан
- ВТЭС винилтриэтоксисилан
- ГОДЦ газоочистка доменного цеха
- ДСН додецилсульфат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$)
- ЖК железорудный концентрат
- ИК изотермическаяковка
- ИПД интенсивная пластическая деформация
- ИПДК интенсивная пластическая деформация кручением
- ИПС искровое плазменное спекание
- МП микронный порошок
- НП нанопорошок
- НЧ наночастица
- ОК железная окалина из Казахстана
- ОКР область когерентного рассеяния
- ПАВ поверхностно-активное вещество
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- РКУП равноканально-угловое прессование

РФА рентгенофазовый анализ

СХП статическое холодное прессование

СЭМ сканирующая электронная микроскопия

ТГ термогравиметрия

ТГОК Тырныаузский горно-обогатительный комбинат

ТС турбулентный смеситель

УНТ углеродные нанотрубки

ЦПХ цетилпиридиний хлорид ($C_{21}H_{38}ClN$)

ЭМО энергомеханическая обработка

ЭМП электромагнитное поле

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Морохов, И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петин, В.Ф. Петрунин, Л.И. Трусов // УФН. – 1981. – Т. 133. – № 4. – С. 653–692.
- 2 Морохов, И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
- 3 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – Бином, 2012. – 365 с.
- 4 Люшинский, А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов / А.В. Люшинский. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 208 с.
- 5 Колмаков, А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов: Монография / А.Г. Колмаков, С.М. Барин, М.И. Алымов. – М.: Физматлит, 2012. – 208с.
- 6 Астахов, М.В. Физико-химические свойства индивидуальных наночастиц и их ансамблей // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2002. – № 2. – С. 15–20.
- 7 Рагуля, А.В. Консолидированные наноструктурные материалы / А.В. Рагуля, В.В. Скороход. – Киев: Наукова Думка, 2007. – 376 с.
- 8 Арсентьева, И.П. Наночастицы металлов – многофункциональные нанокристаллические материалы / И.П. Арсентьева // Известия Академии Промышленной Экологии. – 2006. – № 3. – С. 23–24.
- 9 Pankhurst, Q.A., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine/ Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson // J. Phys D: Appl Phys. – 2003. – Vol. 36. – P. R167–R181.
- 10 Stark, W.J. Industrial applications of nanoparticles / W.J. Stark, P.R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Vol. 44. – P. 5793–5805.
- 11 Charitidis, C. Manufacturing nanomaterials: from research to industry / C. Charitidis, P. Georgiou, M. Koklioti, A. Trompeta, V. Markakis // Manufacturing Rev. 2014. – Vol. 1:11.
- 12 Иваненко, Е.М. Прогноз отраслевой структуры потребления российского рынка нанопорошков / Е.М. Иваненко // Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки. – 2013. – № 1 (6). – С. 67–72.
- 13 Быховский, Л.З. Техногенные отходы как резерв пополнения минерально-сырьевой базы: состояние и проблемы освоения / Л.З. Быховский, Л.В. Спорыхина // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2011. – № 4. – С. 15–20.
- 14 Волюнкина, Е.П. Анализ состояния и проблем переработки техногенных отходов в России / Е.П. Волюнкина // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2017. – № 2 (20). – С. 43–49.

- 15 Сабуров, В.П. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами / В.П. Сабуров, Е.Н. Еремин, А.Н. Черепанов, Г.Н. Миннеханов. – Омск: изд. Омского государственного технического университета, 2002. – 212 с.
- 16 Добринский, Э.К. Оптимизация нанодисперсной добавки в моторное масло / Э.К. Добринский, В.В. Сафонов, А.В. Гороховский, В.Н. Буйлов, А.С. Азаров, К.В. Сафонов // Вестник АПК Ставрополя. – 2014. – № 3 (15). – С. 12–16.
- 17 Пономарев, А.Н. Техничко-экономические аспекты и результаты практической модификации конструкционных материалов микродобавками нанодисперсных фуллероидных модификаторов / А.Н. Пономарев // Вопросы материаловедения. 2003. – № 3 (35). – С. 49–57.
- 18 Фолманис, Г.Э. Самосборка наночастиц в свете особых свойств наномира / Г.Э. Фолманис. – В кн.: Труды Междунар. симп. «Фракталы и прикладная синергетика, ФиПС-03». – М.: Изд-во МГОУ, 2003. С. 303–308.
- 19 Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1985. – 400 с.
- 20 Вараксин, А.В. Получение наноразмерных и ультрадисперсных порошков металлов и их карбидов электрохимическим способом / А.В. Вараксин, В.А. Костылев, В.Л. Лисин и др. // Бутлеровские сообщения. – 2014. –Т. 37. – № 1. – С. 76–83.
- 21 Хабас, Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики / Т.А. Хабас. – Томск: ТПУ, 2009. – 230 с.
- 22 Лапсина, П.В. Получение ультрадисперсного кобальта восстановлением кристаллического карбоната кобальта / П.В. Лапсина, В.Г. Додонов, В.М. Пугачев, Е.И. Кагакин // Вестник КемГУ. – 2012. – Т. 1. – № 4. – С. 267–271.
- 23 Бернер, М.К. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) / М.К. Бернер, В.Е. Зарко, М.Б. Талавар // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 1–28.
- 24 Поздняков, В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов: Учеб. пособие / В.А. Поздняков. – М.: МГИУ, 2007. – 424 с.
- 25 Walter D. Primary Particles – Agglomerates – Aggregates / D. Walter. – In: Nanomaterials. – Boon, 2013. P. 9–24.
- 26 Saravanan, P. Synthesis and Characterisation of Nanomaterials / P. Saravanan, R. Gopalan, V. Chandrasekaran // Defence Science Journal. – 2008. – V. 58. – No. 4. – P. 504 – 516.
- 27 Титов, Ю.В. Обзор существующих способов получения ультрадисперсных и нанопорошков, их преимущества и недостатки / Ю.В. Титов, Д.С. Реченко, А.Ю. Попов,

- А.С. Демочко. – В кн.: Техника и технологии машиностроения: Материалы VI международной конференции, г. Омск, 20–21 апреля. – Омск, 2017. С. 120–126.
- 28 Стародубцев, Д.С. Способы получения наночастиц. Преимущества и недостатки / Д.С. Стародубцев, Д.Н. Криворотько, Е.И. Медик, А.В. Кривошапка. – В кн.: VII Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум», г. Харьков, 15 февраля – 31 марта 2015. – Харьков, 2015. – Режим доступа: <http://www.scienceforum.ru/2015/2017/15248>.
- 29 Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М.Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.
- 30 Вячеславов, А.С. Физические методы синтеза наноматериалов: Методические материалы к спецпрактикуму «Методы получения и анализа неорганических материалов» / А.С. Вячеславов, А.А. Елисеев. – М.: ММГУ, 2011. – 33 с.
- 31 Макаров, Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183. – № 7. – С. 673–718.
- 32 Rao, C.N.R. Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications / C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni. – Berlin.: Springer, 2007.
- 33 Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
- 34 Кожина, Е.С. Нанопорошки металлов / Е.С. Кожина, М.В. Попова // Современные материалы, техника и технологии. – 2016. – № 2. – С. 115–118.
- 35 Бардаханов, С.П. Получение нанопорошка никеля испарением исходного крупнодисперсного вещества на ускорителе электронов / С.П. Бардаханов, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, А.И. Корчагин, В.И. Лысенко, А.В. Номоев // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 797–802.
- 36 Choi, M. Research in Korea on gas phase synthesis and control of nanoparticles / M. Choi // Journal of Nanoparticle. Research. – 2001. – V. 3. – P. 201–211.
- 37 Gangopadhyay, S. Effect of oxide layer on the hysteresis behavior of fine Fe particles / S. Gangopadhyay, G.G. Hadjipanayis // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 70. – P. 5888–5890.
- 38 Месяц, Г.А. Импульсный электрический разряд в вакууме / Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский. – Новосибирск: Наука, 1984. – 256 с.
- 39 Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

- 40 Вершок, Б.А. Получение нанопорошка вакуумным импульсно-дуговым методом / Б.А. Вершок, А.Б. Дормашев, И.Я. Маргулев, Ю.В. Мартыненко, О.И. Обрезков, В.П. Смирнов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2006. – № 2. – С. 30–32.
- 41 Карпов, И.В. Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда низкого давления / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 4. – С. 93–97.
- 42 Weber, A.P. Application of aerosol techniques to study the catalytic formation of methane on gasborne nickel nanoparticles / A.P. Weber, M. Seipenbusch, G. Kasper // Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – No. 105. – P. 8958–8963.
- 43 Федоров, Л.Ю. Особенности получения наночастиц оксида и нитрида титана в плазме дугового разряда низкого давления / Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Ушаков. – В кн.: Молодёжь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э. Циолковского, г. Красноярск, 19–27 апреля. 2012. – Красноярск, 2012.
- 44 Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий: Учеб. Пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. – Екатеринбург: Уральский ун-т, 2015. – 136 с.
- 45 Пячин, С.А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов: Лазерная абляция, электроискровое воздействие / С.А. Пячин, М.А. Пугачевский. – Хабаровск: ТОГУ, 2013. – 38 с.
- 46 Борман, В.Д. Исследование эволюции электронных свойств нанокластеров переходных металлов на поверхности графита / В.Д. Борман, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // ЖЭТФ. – 2010. – Т. 137. – № 6. – С. 1151–1174.
- 47 Торризи, Л. Плазма, образующаяся при лазерной абляции никеля на длинах волн 532 и 1064 нм / Л. Торризи, Ф. Кариди, Д. Маргароне, Л. Джуффрида // Физика плазмы. – 2008. – Т. 34. – № 7. – С. 598–606.
- 48 Zhang, J. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution / J. Zhang, C.Q. Lan. // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 1521–1524.
- 49 Khan, S.Z. Generation and characterization of NiO nanoparticles by continuous wave fiber laser ablation in liquid / S.Z. Khan, Y. Yuan, A. Abdolvand, M. Schmidt, P. Crouse, L. Li, Z. Liu, M. Sharp, K.G. Watkins // Journal of Nanoparticle Research. – 2009. – V. 11. – P. 1421–1427.
- 50 Becker, M.F. Metal nanoparticles generated by laser ablation / M.F. Becker, J.R. Brock, H. Cai, D.E. Henneke, J.W. Keto, J. Lee, W.T. Nichols, H.D. Glicksman // Nanostructured Materials. – 1998. – V. 10. – P. 853–863.

- 51 Nedialkov, N.N. Laser ablation of iron by ultrashort laser pulses / N.N. Nedialkov, S.E. Imamova, P.A. Atanasov, G. Heusel, D. Breitling, A. Ruf, H. Hügel, F. Dausinger, P. Berger // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 453. – P. 496–500.
- 52 Смагулов, А.А. Разработка автоматизированной установки для синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости / А.А. Смагулов, И.Н. Лапин, В.А. Светличный // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323. – № 2. – С. 152–155.
- 53 Яворовский, Н.А. Электрический взрыв проводников метод получения ультрадисперсных порошков: дис. канд. тех. наук. – Томск, 1982. – 127 с.
- 54 Лернер, М.И. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности / М.И. Лернер, В.В. Шаманский // *Журнал структурной химии*. – 2004. – Т. 45. – С. 112–115.
- 55 Диденко, С.С. Изучение свойств нанопорошков железа полученных методом электрического взрыва проводника / С.С. Диденко, А.В. Пустовалов. – В кн. XVIII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии», г. Москва, 9–13 апреля. 2012. – М., 2012. С. 351–52.
- 56 Ильин, А.П. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников / А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Г.В. Яблуновский // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 68–70.
- 57 Ильин, А.П. Получение нанопорошков молибдена в условиях электрического взрыва проводников / А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Л.О. Толбанова // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 31–35.
- 58 Лебедев, С.В. Продукты электрического взрыва вольфрама при токах $\sim 10^{11}$ А/м² / С.В. Лебедев, Б.В. Лукин, А.Е. Раутборт, А.И. Савватимский // *ТВТ*. – 1969. – Т. 7. – № 5. – С. 1020–1021.
- 59 Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.Т. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 60 Yadav, T.P. Mechanical milling: a top down approach for the Synthesis of nanomaterials and nanocomposites / T.P. Yadav, R.M. Yadav, D.P. Singh // *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – V. 2. – No. 3. – P. 22–48.

- 61 Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: Создание, строение, производство и применение / Под ред. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
- 62 Сиденко, П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко. – М.: Химия, 1977. – 368 с.
- 63 Doppiu, S. Controlled reduction of NiO using reactive ball milling under hydrogen atmosphere leading to Ni-NiO nanocomposites / S. Doppiu, V. Langlais, J. Sort, S. Suriñach, M.D. Baró, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, J. Nogués // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – No. 26. – P. 5664–5669.
- 64 Arbain, R. Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling / R. Arbain, M. Othman, S. Palaniandy // *Minerals Engineering*. – 2011. – V. 24. – No. 1. – P. 1–9.
- 65 Ding, Chen. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill / Chen Ding, Ni Song, Chen Zhenhua. // *China Particuology*. – 2007. – V. 5. – P. 357–358.
- 66 Алымов, М.И. Влияние механической активации прекурсоров на свойства вольфрамовых нанопорошков / М.И. Алымов, С.А. Тихомиров, В.А. Зеленский, Е.В. Евстратов // *Краткие сообщения*. – 2007. – Т. 2. – № 9. – С. 118–120.
- 67 Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
- 68 Маркушев, М.В. К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов / М.В. Маркушев // *Письма о материалах*. – 2011. – Т. 1. – С. 36–42.
- 69 Zhilyaev A.P. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion / A.P. Zhilyaev, S. Lee, G.V. Nurislamova, R.Z. Valiev, T.G. Langdon // *Scripta Materials*. – 2001. – V. 44. – P. 2753–2758.
- 70 Ганеев, А.В. Особенности измельчения микроструктуры вольфрама в процессе интенсивной пластической деформации / А.В. Ганеев, Р.К. Исламгалиев, Р.З. Валиев // *Физика металлов и металловедение*. – 2014. – Т. 115. – № 2. – С. 149–155.
- 71 Мулюков, Р.Р. Принципы получения ультрамелкозернистых материалов / Р.Р. Мулюков, Р.М. Имаев, А.А. Назаров // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки*. – 2013. – № 4-1. – С. 182–203.
- 72 Гапонцева, Т.М. Структура монокристаллического молибдена после холодной и криогенной деформации под давлением / Т.М. Гапонцева, В.П. Пилюгин, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чащухина // *Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки*. – 2013. – Т. 18. – № 4-2. – С. 2014–2016.

- 73 Valiev, R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties / R. Valiev // *Nature Materials*. – 2004. – V. 3. – P. 511–516.
- 74 Mason, T.J. Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and processing / T.J. Mason, J.P. Lorimer. – Wiley, 2002. P. 303.
- 75 Ланин, В.Л. Применение ультразвуковых эффектов в жидких средах для получения наноматериалов / В.Л. Ланин, Н.В. Дежкунов, А.В. Котухов // *Электронная обработка материалов*. – 2010. – № 3. – С. 28–35.
- 76 Dhas, N.A. Characterization of sonochemically prepared unsupported and silica-supported nanostructured pentavalent molybdenum oxide / N.A. Dhas, A. Gedanken // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 9495–9503.
- 77 Shah, M.A. A versatile route for the synthesis of nickel oxide nanostructures without organics at low temperature / M.A. Shah // *Nanoscale Research Letters*. – 2008. – V. 3. – P. 255–259.
- 78 Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы, особенности свойств, применение и технологии получения: Учебное пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», 2007. – 125 с.
- 79 Pedersen, H. Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry / H. Pedersen, S.D Elliott // *Theoretical Chemistry accounts*. – 2014. – V. 133. – P. 1476.
- 80 Козырева, Л.В. Применение CVD-метода металлоорганических соединений в технологиях изготовления и восстановления деталей подъемно-транспортных машин / Л.В. Козырева. – М.: ФГОУ ВПО МГАУ, 2008. С. 104–108.
- 81 Creighton, J.R. Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD) / J.R. Creighton, P. Ho // *ASM International*. – 2001. – P. 1–22.
- 82 Лахоткин, Ю.В. Химическое осаждение наноструктурированных покрытий вольфрама и его сплавов из газовой фазы / Ю.В. Лахоткин // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2008. – Т. 44. – № 4. – С. 343–358.
- 83 Landström, L. Size-Distribution and Emission Spectroscopy of W Nanoparticles Generated by Laser-Assisted CVD for Different $WF_6/H_2/Ar$ Mixtures / L. Landström, J. Lu, P. Heszler // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107. – No. 42. – P. 11615–11621.
- 84 Fraser, B. Controlled Growth of Ni Particles on Si (100) / B. Fraser // *Chemistry of Materials*. – 1996. – No. 8. – P. 1858–1864.
- 85 Brissonneau, L. MOCVD-Processed Ni Films from Nickelocene. Part. 1, Growth Rate and Morphology / L. Brissonneau, C. Vafflas // *Chem. Vap. Deposition*. – 1999. – V. 5. – P. 135–142.

- 86 Протопопова, В.С. Химическое осаждение из газовой фазы слоев Ni из бис-(этилциклопентадиенил) никеля / В.С. Протопопова, С.Е. Александров // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Информатика. Телекоммуникации. Управление. — 2011. — № 3. — С. 145–149.
- 87 Лепешев, А.А. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов / А.А. Лепешев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов. — Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. — 328 с.
- 88 Попов, Ю.В. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор) / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, Д.Н. Небыков, И.И. Будко // Известия Волгоградского государственного технического университета. — 2014. — № 7. — С. 5–44.
- 89 Резчикова, Т.В. Разложение $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в потоке азотной плазмы СВЧ-разряда / Т.В. Резчикова, В.Н. Троицкий, Н.В. Алексеев и др. // Журнал прикладной химии. — 1981. — № 12. — С. 160–164.
- 90 Uschakov, A.V. Plasma-chemical Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticles for Doping of High-Temperature Superconductors / A.V. Uschakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2017. — V. 30. — No. 2. — P. 311–316.
- 91 Турцевич, А.С. Классификация процессов химического осаждения из газовой фазы функциональных слоев / А.С. Турцевич // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. — 2007. — № 3. — С. 156–160.
- 92 Витязь, П.А. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, К.А. Солнцева. — Минск: Беларус. навука, 2011. — 273 с.
- 93 Lassoued, A. Control of the shape and size of iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method / A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar // Results in Physics. — 2017. — V. 7. — P. 3007–3015.
- 94 Wadekar, K.F. Chemical synthesis of cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles using Co-precipitation method / K.F. Wadekar, K.R. Nemade, S.A. Waghuley // Research Journal of Chemical Sciences. — 2017. — V. 7. — P. 53–55.
- 95 Allaedini, G. Study of influential factors in synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles / G. Allaedini, A. Muhammad // Journal of Nanostructure in Chemistry. — 2013. — No. 3. — P. 77.
- 96 Кагакин, Е.И. Влияние температуры процесса восстановления карбоната никеля на характеристики ультрадисперсного никеля / Е.И. Кагакин, П.В. Лапсина, В.Г. Додонов, В.М. Пугачев // Вестник КемГУ. — 2012. — № 4. — Т. 1. — С. 264–267.

- 97 Захаров, Ю.А. Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности / Ю.А. Захаров, Р.П. Колмыко // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 137–140.
- 98 Brinker, C.J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer – Boston: Academic press, 1990.
- 99 Шарыгин, Л.М. Золь-гель технология получения наноматериалов. Часть 1 / Л.М. Шарыгин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011.
- 100 Евстропьев, С.К. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов: Учеб. пособие / С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров. – СПб.: Университет ИТМО, 2018. – 84 с.
- 101 Каргин, Д.Б. Получение ультрадисперсных порошков на основе железа химическим методом / Д.Б. Каргин, Д.Г. Мухамбетов, С. Маусымбаев // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – № 11. – С. 26–29.
- 102 Конюхов, Ю.В. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья / Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2005. – № 3. – С. 11–15.
- 103 Sinko, K. Liquid-Phase Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles / K. Sinko, G. Szabo, M. Zrinyi // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – V. 11. – P. 4127–4135.
- 104 Thota, S. Sol-gel synthesis and anomalous magnetic behavior of NiO nanoparticles / S. Thota, J. Kumar // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – V. 68. – P. 1951–1964.
- 105 Han, Y. Preparation of Ultrafine Tungsten Powder by Sol-Gel Method / Y. Han, T. Qiu, T. Song // Journal of Materials Science Technology. – 2008. – No. 24. – P. 816–818.
- 106 Jang, H.D. Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase / H.D. Jang, D.W. Hwang, D.P. Kim, H.Ch. Kim, B.Y. Lee, I.B. Jeong // Materials Research Bulletin. – 2004. – V. 39. – P. 63–70.
- 107 Luidold, S. Hydrogen as a reducing agent: State-of-the-art science and technology / S. Luidold, H. Antrekowitsch // JOM. – 2007. – V. 59. – P. 20–26.
108. Тихомиров, С.А. Низкотемпературное водородное восстановление кобальтовых порошков / С.А. Тихомиров, И.В. Трегубова, М.И. Алымов, О.Д. Тарасов, Н.Ф. Коровкина // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 73–76.
- 109 Коваленко, Л.В. Низкотемпературное водородное восстановление нанокристаллического железосодержащего сырья / Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис, Н.С. Вавилов, М.И. Алымов // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 4. – С. 79–81.
- 110 Алымов, М.И. Нанокристаллические материалы на основе никеля / М.И. Алымов, О.Н. Леонтьева // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – № 4. – С. 108–111.

- 111 Ворожцов, А.Б. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / А.Б. Ворожцов, А.С. Жуков, Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков. – Томск.: Изд-во НТЛ, 2014. – 168 с.
- 112 Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: Учеб. пособие / Ю.В. Поленов, М.В. Лукин, Е.В. Егорова. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2013. – 196 с.
- 113 Оглезнева, С.А. Синтез нанопорошков железа и никеля химико-металлургическим методом / С.А. Оглезнева, М.Н. Порталов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 1095–1097.
- 114 Алымов, М.И. Синтез нанопорошков на основе вольфрама / М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, И.В. Трегубова, А.А. Заблоцкий // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 6. – С. 81–82.
- 115 Ryzhonkov, D.I. Controlling the Properties of Nanodimensional Metal Oxide Powders via Introduction of Dispersing Additions / D.I. Ryzhonkov, V.V. Levina, E.L. Dzidziguri, E.N. Khrustov // Nanostructured Materials and Functional Coatings. – 2008. – V. 49. – P. 308–313.
- 116 Shao, H. Control of iron nanoparticles size and shape by thermal decomposition method / H. Shao, H. Lee, Y. Huang // IEEE Transactions on Magnetics. – 2005. – V. – 41. – P. 3388–3390.
- 117 Hufschmid, R. Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition / R. Hufschmid, H. Arami, R.M. Ferguson, M. Gonzales, E. Teeman, L.N. Brush, N.D. Browningb, K.M. Krishnan // Nanoscale. – 2015. – No. 25. – P. 11142–11154.
- 118 Chen, Y. Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines / Y. Chen, D.L. Peng, D. Lin, X. Luo // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – No. 50. – P. 1–6.
- 119 Shao, H. Cobalt nanoparticles synthesis from $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ by thermal decomposition / H. Shao, Y. Huang, H.S. Lee, Y.J. Suh, C.O. Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 304. – P. 28–30.
- 120 Farhadi, S. Characterization of Cobalt Oxide Nanoparticles Prepared by the Thermal Decomposition of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ Complex and Study of Their Photocatalytic Activity / S. Farhadi, M. Javanmard, G. Nadri // Acta Chim Slov. – 2016. – V. 63. – P. 335–343.
- 121 Li, X. Synthesis and characteristics of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel dimethylglyoximate rods / X. Li, X. Zhanga, Z. Lia, Y. Qian // Solid State Communications. – 2006. – V. 137. – P. 581–584.
- 122 Chokriwal, A. Biological Synthesis of Nanoparticles Using Bacteria and Their Applications / A. Chokriwal, M.M. Sharma, A. Singh // Am. J. PharmTech Res. – 2014. – V. 4. – P. 38–61.

- 123 Ghashghaei, S. The Methods of Nanoparticle Synthesis Using Bacteria as Biological Nanofactories, their Mechanisms and Major Applications / S. Ghashghaei, G. Emtiazi // *Current Bionanotechnology*. – 2015. – V. 1. – P. 3–17.
- 124 Акименко, В.Б. Железные порошки / В.Б. Акименко, Буланов В.Я., Рухин В.В. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
- 125 Способ получения железного порошка из солянокислого травильного раствора: пат. 2038195 Рос. Федерация: МПК В22F 9/20 / Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Самсонова Т.В., Дроздова Е.В.; Московский институт стали и сплавов. – № 93029262/02; заявл. 11.06.1993; опубл. 27.06.1995, Бюл. № 18.
- 126 Nazari, M. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method / M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Motlagh // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2014. – V. 4. – P. 99.
- 127 Novoselova, L.Yu. Hematite nanopowder obtained from waste: Iron-removal sludge / L.Yu. Novoselova // *Powder Technology*. – 2016. – V. 287. – P. 364–372
- 128 Балоян, Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учеб. пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», 2007. – 124 с.
- 129 Barrecaa, F. Tungsten trioxide (WO_{3-x}) nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in water / F. Barrecaa, N. Acaciab, S. Spadaroa, G. Curròa, F. Nerib // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V. 127. – P. 197–202.
- 130 Ровин, С.Л. Переработка техногенных железосодержащих отходов / С.Л. Ровин, Л.Е. Ровин // *Литье и металлургия*. – 2015. – № 4. – С. 67–70.
- 131 Валуев, Д.В. Технологии переработки металлургических отходов: учеб. пособие / Д.В. Валуев, Р.А. Гизатулин – Томск: Из-во Томского политехнического ун-та, 2012. – 196 с.
- 132 Колобов, Г.А. Металлургия редких металлов. Часть 1. Вторичный вольфрам. Конспект лекций / Г.А. Колобов. – Запорожье: ЗГИА, 2005. – 44 с.
- 133 Шаповалов, В.И. Извлечение алмазов и вольфрама из отработанного режущего и бурового инструмента / В.И. Шаповалов, В.В. Малышев, Н.М. Сушинский // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 1999. – № 6. – С. 46.
- 134 Баранов, Г.А. Получение наноразмерных порошков при переработке отходов на основе вольфрамсодержащих сплавов, исследование их гранулометрического состава / Г.А. Баранов, М.В. Гавриш, Д.Д. Санникович // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. – 2011. – № 63. – С. 42–46.

- 135 Макаров, Ф.В. Переработка металлических отходов молибдена фторированием элементарным фтором / Ф.В. Макаров, Г.Г. Андреев, Т.И. Гузеева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 307. – № 3. – С. 79–83.
- 136 Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы: Учеб. пособие для студентов высших учебных заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
- 137 Карепина, Е.Е. Агрегация наночастиц в растворах разной солености / Е.Е. Карепина. – В кн.: Высокие технологии в современной науке и технике: Сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 26–28 марта. 2014. – Томск, 2014. С. 98–100.
- 138 Modesto-Lopez, L.B. Role of the effective electrical conductivity of nanosuspensions in the generation of TiO_2 agglomerates with electrospray / L.B. Modesto-Lopez, P. Biswas // J. Aerosol Sci. – 2010. – V. 41. – P. 790–804.
- 139 Подденежный, Е.Н. Классификация способов получения ультрадисперсных оксидных порошков (обзор) / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. – 2003. – №. 1. – С. 21–28.
- 140 Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: МГУ, 2003. – 288 с.
- 141 Лебедев, А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / А.В. Лебедев. – М.: Химия, 1976. – 240 с.
- 142 Сафронов, А.П. Агрегация наночастиц воздушно-сухих порошков оксида алюминия в процессе повторного диспергирования в водной среде / А.П. Сафронов, Д.В. Лейман, Д.Н. Благодетелев, Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, А.М. Мурзакаев // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – №. 11-12. – С. 73–79.
- 143 Kraynov, A. Concepts for the stabilization of metal nanoparticles in ionic liquids / A. Kraynov, T.E. Müller // Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. – In Tech, 2011.
- 144 He, Q. Investigation of stabilization mechanisms for colloidal suspension using nanoparticles / Q. He // Electronic Theses and Dissertations. – 2014. – 593 p.
- 145 Гришин, П.В. Поверхностная модификация и применение наночастиц диоксида кремния в лакокрасочных покрытиях / П.В. Гришин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 19. – С. 335–336.
- 146 Paulus, W. Surface Active Agents / W. Paulus // Microbicides for the Protection of Materials. – Dordrecht, 1993. P. 375–400.

- 147 Абрамзон, А.А. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / А.А. Абрамзон, Л.Е. Боброва, Л.П. Зайченко и др. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
- 148 Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
- 149 Azarmi, R. Type and application of some common surfactants / R. Azarmi, A. Ashjarian // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2015. – V. 7. – No. 2. – P. 632–640.
- 150 Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
- 151 Щукин, Е.Д. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технологических вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высшая школа, 2006. – 444 с.
- 152 Петров, Н.А. Синтез анионных и катионных ПАВ для применения в нефтяной промышленности: Учеб. Пособие / Н.А. Петров, В.М. Юрьев, А.И. Хисаева. – Уфа.: УГНТУ, 2008. – 54 с.
153. Kontogeorgis, G.M., Introduction to applied colloid and surface chemistry / G.M. Kontogeorgis, S. Kiil. – John Wiley & Sons, 2016. – 388 p.
- 154 Гордон, Д. Органическая химия растворов электролитов / Д. Гордон. – М.: Мир, 1979.
155. Grubbs, R.B. Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization / R.B. Grubbs // Polymer Reviews. – 2007. – V. 47. – P. 197–215.
- 156 Солдатенко, Е.М. Химические способы получения наночастиц меди / Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин., Р.К. Чернова // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 37. – №. 2. – С. 103–113.
- 157 Коваленко, Д.А. Получение водных нанодисперсий оксида меди / Д.А. Коваленко, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – №. 9. – С. 32–35.
- 158 Гуляева, Е.В. Влияние композиций ПАВ на синтез наночастиц CdS / Е.В. Гуляева, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 8. – С. 14–16.
- 159 Монин, А.В. Синтез микро- и наночастиц оксида алюминия золь-гель методом / А.В. Монин, Е.Г. Земцова, Н.Б. Швейкина, В.М. Смирнов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия. – 2010. – №. 4. – С. 154–157.
- 160 Гороховский, А.В. Исследование дисперсий нанопорошков сегнетоэлектриков в диоктилфталате в качестве рабочих сред емкостных электронных компонентов / А.В. Гороховский, Н.В. Горшков, И.Н. Бурмистров, В.Г. Гоффман, Е.В. Третьяченко, А.В. Севрюгин, Ф.С. Федоров, Н.Н. Ковынева // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – №. 12. – С. 103–110.

- 161 Матросова, Г.С. Модифицирование оксида железа оксиэтилированными ПАВ / Г.С. Матросова, А.А. Бобков, С.А. Соснина, И.А. Полунина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – №. 1. – С. 93–102.
- 162 Недоступ, А.И. Синтез золь триоксида вольфрама, стабилизированных неионногенным ПАВ Surfynol 465 / А.И. Недоступ, А.В. Александров, Н.Н. Гаврилова // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – №. 2. – С. 120–122.
- 163 Карепина, Е.Е. Применение карбоксилат-анионов для стабилизации промышленных наночастиц в водных растворах / Е.Е. Карепина, А.А. Гусев, А.Ю. Годымчук. – В кн.: Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов VI Всероссийской конференции, г. Томск, 22–24 апреля. – Томск, 2015. С. 224–226.
- 164 Смирнова, А.С. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность и морфологию кислородсодержащих порошков на основе железа / А.С. Смирнова, Ю.В. Конюхов, В.В. Лёвина и др. – В кн.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. IV Ставеровские чтения: Материалы Всероссийской науч.-тех. конф. г. Красноярск, 28–29 сентября. 2006. – Красноярск, 2006, С. 31–32.
- 165 Chernavskii, P.A. Oxidation of metal nanoparticles: Experiment and model / P.A. Chernavskii, N.V. Peskov, A.V. Mugtasimov, V.V. Lunin // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V. 1. – No. 4. – P. 394–411.
- 166 Bönemann, H. Nanoscopic metal particles– synthetic methods and potential applications / H. Bönemann, R.M. Richards // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – V. 2001. – No. 10. – P. 2455–2480.
- 167 Лернер, М.И. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов / М.И. Лернер, Н.В. Сваровская, С.Г. Псахье, О.В. Бакина // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 11-12. С. 56–68.
- 168 Rojas, T.C. Characterization of oxygen passivated iron nanoparticles and thermal evolution to γ - Fe_2O_3 / T.C. Rojas, J.C. Sánchez-López, J.M. Greneche, A. Conde, A. Fernández // Journal of materials science. – 2004. – V. 39. – No. 15. – P. 4877–4885.
- 169 Tsylov, B.A. Heterogeneous and homogeneous thermal decomposition of nickel carbonyl / B.A. Tsylov // Powder Metall Met Ceram. 1971. V. 10. P. 362. <https://doi.org/10.1007/BF00793851>
- 170 Guo, L. Iron nanoparticles: synthesis and applications in surface enhanced Raman scattering and electrocatalysis / L. Guo, Q. Huang, X. Li, S. Yang // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – V. 3. – No. 9. – P. 1661–1665.

- 171 Zhou, W.L. Nanostructures of gold coated iron core-shell nanoparticles and the nanobands assembled under magnetic field / W.L. Zhou, E. Carpenter, J. Lin et al. // The European Physical Journal D. – 2001. – V. 16. – No. 1. – P. 289–292.
- 172 O'Connor, C.J. Nanophase Magnetic Materials: Synthesis and properties / C.J. O'Connor, C. Seip, C. Sangregorio, E. Carpenter et al. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 1998. – V. 335. – P. 423–442.
- 173 Колпакова, Н.А. Сборник задач по химической кинетике / Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 280 с.
- 174 Шестак, Я. Теория термического анализа / Шестак Я. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
- 175 McKewan, W.M. Kinetics of iron oxide reduction / W.M. McKewan // Transactions of the American Institute of Mining Engineers. – 1960. – V. 218. – No. 1. – P. 2–6.
176. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных процессов / Б. Дельмон. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
- 177 Рыжонков, Д.И. Теория металлургических процессов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
- 178 Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
- 179 Гегузин, Я.Е. Почему и как исчезает пустота / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1983. – 192 с.
- 180 Алымов, М.И. Модель начальной стадии спекания ультрадисперсных металлических порошков / М.И. Алымов, Е.И. Мальтина, Ю.Н. Степанов // Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 78. – №. 1. – С. 5–8.
- 181 Алымов, М.И. Рост перешейка при спекании сферических частиц / М.И. Алымов // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 3. – С. 60–64.
182. Алымов, М.И. Влияние исходного размера частиц и размера перешейка на его рост при спекании сферических частиц / М.И. Алымов, С.В. Семичев // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 5. – С. 56–60.
- 183 Рыжонков, Д.И. Кинетика восстановительных процессов оксидов при воздействии электромагнитных полей / Д.И. Рыжонков, С.Б. Костырев // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 3. – С. 6–8.
- 184 Рыжонков, Д.И. Теория металлургических процессов: Учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.Д. Томлянович. – М.: Ротапринт МИСиС, 1981. – 92 с.
- 185 Гельперин, Н.И. Основы техники псевдоожижения / Н.И. Гельперин, В.Г. Айнштейн, В.Б. Кваша. – М.: Химия, 1967. – 664 с.
- 186 Yu, J. Kinetics and mechanism of solid reactions in a micro fluidized bed reactor / J. Yu, et al. // AIChE Journal. – 2010. – V. 56. – No. 11. – P. 2905–2912.

- 187 Valverde, J.M. Fluidization of nanopowders: a review / J.M. Valverde, et al. // Journal of nanoparticle research. – 2012. – V. 14. – No. 3. – P. 737–736.
- 188 Хвастухин, Ю.И. Аппараты с псевдооживленным слоем в производстве теплоизоляционных материалов / Ю.И. Хвастухин, К.П. Костокрыз, В.В. Собченко, А.А. Собченко // Промышленная теплотехника. – 2007. – Т. 29. – № 7. – С. 179–184.
- 189 Lin, Y. Kinetics of reduction reaction in micro-fluidized bed / Y. Lin, et al. // Journal of iron and steel research, international. – 2012. – V. 19. – No. 6. – P. 6–8.
- 190 Рыжонков, Д.И. Учет внешней диффузии при восстановлении оксидов при воздействии электромагнитных полей / Д.И. Рыжонков, А.Ю. Аникин, С.Б. Костырев А.В. Васильев, М.А. Михайлов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – № 11. – С. 16–18.
- 191 Shirchi, S. Reduction kinetics of cobalt oxide powder by methane in a fluidized bed reactor / S. Shirchi, B. Khoshandam, F. Hormozi // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2015. – V. 51. – P. 171–176.
- 192 Рыжонков, Д.И. Особенности восстановления окислов железа в вихревом магнитном поле / Д.И. Рыжонков, В.А. Колчанов и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1981. – № 11. – С. 11–14.
- 193 Рыжонков, Д.И. Кинетика восстановления смесей Fe–NiO–CuO во вращающемся электромагнитном поле / Д.И. Рыжонков, С.Б. Костырев, Ю.А. Горчаков // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 5. – С. 101–102.
- 194 Рыжонков, Д.И. Применение ЭВМ для оценки взаимодействия частиц в аппарате с вихревым слоем / Д.И. Рыжонков., С.Б. Костырев, Ю.А. Горчаков // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 7. – С. 102.
- 195 Рыжонков, Д.И. Определение кинетических характеристик реакции восстановления на стадии автокатализа / Д.И. Рыжонков, С.Б. Костырев., Ю.А. Горчаков, В.М. Пак // Изв. вузов. Черная Металлургия. – 1990. – № 9. – С. 3–4.
- 196 Рыжонков, Д.И. Применение АВС для металлизации никеля и меди. Разработка и внедрение вихревых электромагнитных аппаратов для интенсификации технологических процессов / Д.И. Рыжонков, С.Б. Костырев, Ю.А. Горчаков. – В кн.: Тезисы докладов всесоюзной научно-технической конференции. – Тамбов, 1989. С. 65–67.
- 197 Rowe, M.W. Effect of magnetic field on reduction of iron oxides: magnetite and wüstite / M.W. Rowe, S.M. Lake, R. Fanick // Nature. – 1977. – V. 266. – No. 5603. – P. 612–614.
- 198 Kim, K.Y. Effect of magnetic field on reduction of magnetite / K.Y. Kim, E.J. Jang, D.Y. Kim, S.M. Jung // Ironmaking & Steelmaking. – 2017. – V. 44. – No. 1. – P. 6–16.

- 199 Gallagher, P.K. A study of the possible effects of an external magnetic field upon the reduction of NiO, Fe₂O₃, and Co₃O₄ by hydrogen / P.K. Gallagher, E.M. Gyorgy, W.R. Jones // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981. – V. 75. – No. 8. – P. 3847–3849.
- 200 Чернавский, П.А. Влияние внешнего магнитного поля на кинетику восстановления оксида кобальта и закиси меди / П.А. Чернавский, Г.В. Панкина, В.О. Казак, Н.С. Перов. – В кн.: *Материалы XXV Конференции Современ. Хим. Физика*. – Туапсе, 2013. С. 96.
- 201 Andrievski, R.A. Size-dependent effects in properties of nanostructured materials / R.A. Andrievski // *Rev Adv Mater Sci*. – 2009. – V. 21. – P. 107–133.
- 202 Коршунов, А.В. Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов / А.В. Коршунов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 321. – №. 3. – С. 28–36.
- 203 Pang, J.M. Influence of size of hematite powder on its reduction kinetics by H₂ at low temperature / J.M. Pang, et al. // *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2009. – V. 16. – No. 5. – P. 7–11.
- 204 Adams, J. Global research report materials science and technology / J. Adams, D. Pendlebury // Thomson Reuters. – 2011. – P. 1–16.
- 205 Антипов, С.А. Наноразмерные пироуглеродные порошки железа как биоферромагнетики / С.А. Антипов, Г.Ц. Дамбаев, А.Е. Ермаков и др. // *Вестник новых медицинских технологий*. – 2009. – Т. 16. – №. 2. – С. 139–142.
- 206 Mody, V.V. Introduction to metallic nanoparticles / V.V. Mody, R. Siwale, A. Singh, H.R. Mody // *Journal Pharm Bioallied Science*. – 2010. – V. 2. – No. 4. – P. 282–289.
- 207 Шимановский, Н.Л. Наноразмерные частицы оксида железа для диагностики и гипертермической терапии в онкологии / Н.Л. Шимановский, В.Н. Кулаков, Е.Ю. Григорьева и др. // *Российский биотерапевтический журнал*. – 2011. – Т. 10. – №. 2. – С. 20–32.
- 208 Fougere, G.E. On the hardening and softening of nanocrystalline materials / G.E. Fougere, J.R. Weertman, R.W. Siegel // *Nanostructured Materials*. – 1993. – V. 3. – No. 1-6. – P. 379–384.
- 209 Гусев, А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединения / А.И. Гусев // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т. 168. – №. 1. – С. 55–83.
- 210 Valiev, R.Z. The Hall-Petch relation in submicro-grained Al – 1.5 % Mg alloy / R.Z. Valiev et al. // *Scripta metallurgica et materialia*. – 1992. – V. 27. – No. 7. – P. 855–860.
- 211 Kizuka, T. Structure and thermal stability of nanocrystalline silver studied by transmission electron microscopy and positron annihilation spectroscopy / T. Kizuka, Y. Nakagami, T. Ohata et al. // *Philosophical Magazine A*. – 1994. – V. 69. – No. 3. – P. 551–563.

- 212 He, L. Processing and microhardness of bulk Cu-Fe nanocomposites / L. He, E. Ma // Nanostructured materials. – 1996. – V. 7. – No. 3. – P. 327–339.
- 213 Li, W.Y. Co₃O₄ Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors / W.Y. Li, L.N. Xu, J. Chen // Advanced Functional Materials. – 2005. – V. 15. – No. 5. – P. 851–857.
- 214 Губин, С.П. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – № 11. – С. 1287–1304.
- 215 Sellmyer, D. Advanced Magnetic Nanostructures / D. Sellmyer, R. Skomski. – New York: Springer, 2006. – 507 p.
- 216 Hahn, H. Mechanical response of nanostructured materials / H. Hahn, K.A. Padmanabhan // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – No. 1-4. – P. 191–200.
- 217 Zlenko, V.A. Cobalt nanoparticle arrays for memory applications / V.A. Zlenko, M.G. Demidenko, S.I. Protsenko // Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo), 22nd International Crimean Conference, Sevastopol, 10–14 September. 2012. – Sevastopol, 2012. P. 737–738.
- 218 Эдельман, И.С. Микроструктура и магнитооптика оксида кремния с имплантированными наноразмерными частицами никеля / И.С. Эдельман, Д.А. Петров, Р.Д. Иванцов, С.М. Жарков, Р.И. Хайбуллин, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин, А.Л. Степанов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 140. – № 6. – С. 1191–1202.
- 219 Зайцева, Н.В. Оценка потенциальной опасности наноразмерного оксида никеля / Н.В. Зайцева, М.А. Землянова, Т.И. Акафьева, В.Н. Звездин // Экология человека. – 2016. – № 10. – С. 10–16.
- 220 Maruyama, T. Electrochromic properties of cobalt oxide thin films prepared by chemical vapor deposition / T. Maruyama, S. Arai // Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – V. 143. – No. 4. – P. 1383–1386.
- 221 Pejova, B. A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films / B. Pejova, T. Kocareva, M. Najdoski, I. Grozdanov // Applied Surface Science. – 2000. – V. 165. – No. 4. – P. 271–278.
- 222 Schaefer, H.E. Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy / H.E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer, H. Gleiter // Physical Review B. – 1988. – V. 38. – No. 14. – P. 9545.
- 223 Rybin, V.V. Junction disclinations in plastically deformed crystals / V.V. Rybin, A.A. Zisman, N.Y. Zolotarevsky // Acta metallurgica et materialia. – 1993. – V. 41. – № 7. – P. 2211–2217.

- 224 Иващенко, Г.Э. Спектральные зависимости оптических свойств наночастиц вольфрама в видимой части спектра / Г.Э. Иващенко, К.А. Радченко // *Nauka-rastudent.ru*. – 2015. – №. 11. – URL: <http://nauka-rastudent.ru/23/3054/> (дата обращения: 16.02.2018).
- 225 Koch, C.C. Materials synthesis by mechanical alloying / C.C. Koch // *Annual review of materials science*. – 1989. – V. 19. – No. 1. – P. 121–143.
- 226 Heidari, E.K. Nanocasting Synthesis of Ultrafine WO₃ Nanoparticles for Gas Sensing Applications / E.K. Heidari, E. Marzbanrad, C. Zamani, B. Raissi // *Nanoscale Res Letters*. – 2010. – No. 5. – P. 370–373.
- 227 Maruyama, T. Electrochromic properties of cobalt oxide thin films prepared by chemical vapor deposition / T. Maruyama, S. Arai // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – V. 143. – No. 4. – P. 1383–1386.
- 228 Srinivasan. A. Chemically stable WO₃ based thin-film for visible-light induced oxidation and superhydrophilicity / A. Srinivasan, M. Miyauchi // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – No. 29. – P. 15421–15426.
- 229 Кадиев, Х.М. Синтез и применение наночастиц полифункционального катализатора для гидроконверсии природного битума / Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Х. Кадиева // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53. – №. 5. – С. 337–337.
- 230 Hou, S.X. Controllable preparation of nano molybdenum disulfide by hydrothermal method / S.X. Hou, C. Wu, Y.J. Huo // *Ceramics-Silikáty*. – 2017. – V. 61. – No. 2. – P. 158–162.
- 231 Song, G. Degradable molybdenum oxide nanosheets with rapid clearance and efficient tumor homing capabilities as a therapeutic nanoplatform / G. Song, J. Hao, C. Liang, T. Liu, M. Gao, L. Cheng, J. Hu, Z. Liu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – No. 6. – P. 2122–2126.
- 232 Han, B. MoO₃ nanostructured electrodes prepared via hydrothermal process for lithium ion batteries / B. Han et al. // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2015. – V. 10. – P. 4232–4240.
- 233 Tang Z., Sheng P. *Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena*. – London.: Taylor and Francis, 2003.
- 234 Huang, W. The Preparation Technology of Spherical Molybdenum Powder in Continuous Induction Plasma / W. Huang, et al. // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 548. – P. 298–300.
- 235 Андрюшкин, А.Ю. Перемешивание компонентов технологических смесей (Обзор) / А.Ю. Андрюшкин // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2011. – №. 4. – С. 19–37.

- 236 Барабанный смеситель: пат. 2397804 Рос. Федерация. МПК В01F 9/2 / Светлов С.А., Светлова О.Р., Светлова Т.С., Васильева О.С.; Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова. – № 2009110930/15; заявл. 25.03.2009; опубл. 27.08.2010, Бюл. № 24.
- 237 Гатитулин, М.Н. Ротационное измельчение порошков для аддитивных технологий и порошковой металлургии / М.Н. Гатитулин, И.А. Башарин // Вестник современной науки. – 2015. – №. 1. – С. 26–33.
- 238 Кочегаров, И.И. Обзор методик получения нанопорошков / И.И. Кочегаров, В.А. Трусов, Н.К. Юрков. – В кн.: Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2010. – Т. 2.
- 239 Вершинин, И.Н. Аппараты с вращающимся электромагнитным полем / И.Н. Вершинин, Н.П. Вершинин. – В кн.: ООО «Передовые технологии XXI века». – Сальск – Москва, 2007. – 368 с.
- 240 Нанопорошки металлов. Каталог продукции // Нанопорошки. – URL: <http://nanoporoshki.ru> (дата обращения: 16.02.2018).
- 241 Нанопорошки // Плазмотерм. – URL: <http://plasmotherm.ru/catalog/> (дата обращения: 16.02.2018).
- 242 Price // Metal nanopowders and high technologys. – URL: <http://www.nanosized-powders.com/en/prices/> (дата обращения: 16.02.2018).
- 243 Startseite // MaTecK. – URL: <https://mateck.com/> (дата обращения: 16.02.2018).
- 244 Products // Infarmat. – URL: <http://www.inframat.com/advancedmaterials.htm> (дата обращения: 16.02.2018).
- 245 Product Classification Tree // Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd. – URL: http://www.srlchem.com/products/product_classification.php (дата обращения: 16.02.2018).
- 246 Nanopowders // US Research Nanomaterials, Inc. – URL: <http://www.us-nano.com/nanopowders> (дата обращения: 16.02.2018).
- 247 Nanopowders & Micron powders // SkySpring Nanomaterials, Inc. – URL: <http://www.ssnano.com/nanopowders---micron-powders> (дата обращения: 16.02.2018).
- 248 Global Nanomaterials Market Forecast 2017 – 2024 // INKWOOD RESEARCH. – URL: <https://www.inkwoodresearch.com/reports/global-nanomaterials-market-forecast/> (дата обращения: 16.02.2018).
- 249 Рыжонков, Д.И. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства: Учеб. пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури и др. – М.: МИСиС, 2007. – 135 с.

- 250 Рыжонков, Д.И. Изготовление и аттестация опытной партии нанопорошков на основе железа и никеля заданного фазового состава / Д.И. Рыжонков, Е.Н. Сидорова, В.В. Лёвина, Ю.В. Конюхов и др. – В кн.: Сборник статей Межвузовской научно-технической конференции-выставки по разделу «Функциональные порошковые материалы» подпрограммы «Новые материалы». – Пермь, 2003. С. 28–30.
- 251 Конюхов, Ю.В. Дисперсность и морфология ультрадисперсных порошков железа, полученных золь-гель методом / Ю.В. Конюхов, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 4. – С. 77–80.
- 252 Allabaksh, M.B. Preparation of stable zero valent iron nanoparticles using different chelating agents / M.B. Allabaksh, B.K. Mandal, M.K. Kesarla etc. // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2010. – No. 2 (5). – P. 67–74.
- 253 Смирнов, Е.В. Влияние поверхностного-активного вещества на морфологию и структуру наночастиц гетита / Е.В. Смирнов, Ю.В. Конюхов, А.С. Смирнова и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 10. – С. 56–59.
- 254 Конюхов, Ю.В. Свойства наноразмерных порошков железа, полученных химико-металлургическим методом с применением поверхностно-активных веществ / Ю.В. Конюхов, В.В. Левина, Д.И. Рыжонков, И.И. Пузик // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 5–6. – С. 158–163.
- 255 Пузик, И.И. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на дисперсность и морфологию нанопорошков железа, полученных химико-металлургическим методом / И.И. Пузик, В.В. Лёвина, Ю.В. Конюхов и др. – В кн.: Труды конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – М.: МГИУ, 2009. С. 368–376.
- 256 Лёвина В.В., Конюхов Ю.В., Филонов М.Р. и др. Физико-химия наноструктурных материалов: Лаб. Практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 95 с.
- 257 Freeman, E.S. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate / E.S. Freeman, B. Carroll // The Journal of Physical Chemistry. – 1958. – V. 62. – P. 394–397.
- 258 Нгуен, В.М. Получение нанодисперсного порошка железа в тонких слоях водородным восстановлением / В. М. Нгуен, И. А. Боев, Ю. В. Конюхов, Д. И. Рыжонков. – В кн.: Сборник научных статей III-й Международной научно-практической конференции

- «Физика и технология наноматериалов и структур». 23-25 мая, 2017 г. – Юго-Зап. гос. ун-т. В 2-х т. Том 1. – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2017. С. 286–291.
- 259 Конюхов, Ю.В. Кинетика восстановления нанокристаллических и микронных порошков оксида никеля водородом в вихревом магнитном поле / Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен, Д.И. Рыжонков, Д.В. Кузнецов, С.И. Котов. – В кн.: В кн.: Сборник докладов 9-ого Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». Беларусь, г. Минск, 8–10 апреля 2015 г. – Минск: Нац. акад. наук Беларуси, Научное издание «Беларуская навука», 2015. С. 356–363.
- 260 Нгуен, В.М. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в различных условиях / В. М. Нгуен, Ю.В. Конюхов, и др. // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2015. – № 5. – С. 34–43.
- 261 Нгуен, В.М. Особенности получения нанодисперсных и микронных никелевых порошков водородным восстановлением в вихревом магнитном поле / В.М. Нгуен, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, С.И. Котов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – № 1. – Р. 4–11.
- 262 Van, Minh N. Kinetics of the ultrafine iron and nickel powders production in various conditions / N. Van Minh, V. Van Toan, Y.V. Konyukhov, M.A. Kostisyn, N. Tien Hiep // Vietnam Mining industry journal. – 2017. – Р. 49–54.
- 263 Бучаченко, А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. – Новосибирск, 1978. – 296 с.
- 264 Андреев, Д.В. Исследование влияния сверхпроводящего состояния ВТСП-оксидов на низкотемпературную адсорбцию простых газов: дис. ... канд. хим. наук. / Д.В. Андреев. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2000. – 145 с.
- 265 Wu, W. Nanoferrofluid addition enhances ammonia/water bubble absorption in an external magnetic field / W. Wu, G. Liu, S. Chen, H. Zhang // Energy and Buildings. – 2013. – V. 57. – P. 268–277.
- 266 Rahimi, M. Reactive absorption in packed bed columns in the presence of magnetic nanoparticles and magnetic field: Modeling and simulation / M. Rahimi, A.M. Dehkordi // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – V. 45. – P. 131–144.
- 267 Мищенко, М.В. Активация технологических процессов обработки материалов в аппаратах с вращающимся электромагнитным полем / М.В. Мищенко, М.М. Боков, М.Е. Гришаев // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – С. 3508–3512.

- 268 Беззубцева, М.М. Теоретические основы электромагнитной механоактивации / М.М. Беззубцева, В.С. Волков. – СПб.: Изд-во СПбГАУ, 2011. – 250 с.
- 269 Нгуен, В.М. Исследование влияния электромагнитного поля и энерго-механической обработки на процесс получения наноразмерных порошков металлического кобальта восстановлением водородом / В.М. Нгуен, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 96–101.
- 270 Конюхов, Ю.В. Кинетические закономерности процессов водородного восстановления нанопорошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при энерго-механической обработке в электромагнитном поле / Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен, Д.И. Рыжонков // Физика и химия обработки материалов. – 2018. – № 1. – С. 66–74.
- 271 Костицын, М.А. Восстановление и диссоциация кислородсодержащих соединений железа в аппарате вихревого слоя. / М.А. Костицын, Ю.В. Конюхов, А.Г. Юдин, Д.С. Муратов, Д.В. Кузнецов. – В кн.: Сборник материалов V международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», г. Минск. 2010. – Минск, 2010. С. 138–143.
- 272 Чернявский, П.А. Влияние магнитного поля на термодеструкцию формиата кобальта / П.А. Чернявский, В.И. Зайковский и др. // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – № 3. – С. 586–589.
- 273 Hans, E. Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water / E. Hans // J. Crystal Growth. – 2004. – V. 267. – P. 251–255.
- 274 Awaji, S. 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 / S. Awaji, Y. Ma, K. Watanabe, M. Motokawa // Materia Japan. – 2003. – V. 42 (2). – P. 115–123.
- 275 Богданди, Л.Ф. Восстановление железных руд / Л.Ф. Богданди, Г.Ю. Энгель. – М.: Металлургия, 1971. – 520 с.
- 276 Kawasaki, E. Kinetics of reduction of iron oxide with carbon monoxide and hydrogen / E. Kawasaki, J. Sanscrainte, T.J. Walsh // AIChE J. – 1962. – V. 8. – P. 48–52.
- 277 Рыжонков, Д.И. Механизм и кинетика восстановительных процессов: Учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.Д. Томлянович. – М.: Ротапринт МИСиС, 1986. – 123 с.
- 278 Quets, J.M. Kinetics of hydrogen reduction of magnetite / J.M. Quets etc. // Trans. Met. Soc. AIME. – 1960. – V. 218. – P. 545–550.
- 279 McKewan, W.M. Reduction kinetics of magnetite in $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-N}_2$ mixtures / W.M. McKewan // Trans. Met. Soc. AIME. – 1961. – V. 221. – P. 140–145.

- 280 Seth, B.B.L. The mechanism of iron oxide reduction / B.B.L. Seth, H.U. Ross // Trans. Met. Soc. AIME. – 1965. – V. 233. – P. 180–185.
- 281 Blench, E.A. The heat of adsorption of oxygen by charcoal / E.A. Blench, W.E. Garner // J. Chem. Soc., Trans. – 1924. – V. 125. – P. 1288–1295.
- 282 Ryzhonkov, D.I. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers / D.I. Ryzhonkov, Yu.V. Konyukhov, V.M. Nguyen // Nanotechnologies in Russia. – 2017. – Vol. 12. – No. 11–12. – P. 620–626.
- 283 Нарбаев, Е.Л. Исследование технологии получения нанопорошков вольфрама из отходов от заточки твердосплавных инструментов / Е.Л. Нарбаев // Нанотехнологии: наука и производство. – 2016. – № 2. – С. 41–58.
- 284 Конюхов, Ю.В. Получение нанопорошков вольфрама из пыли от заточки твердосплавного инструмента / Ю.В. Конюхов, Е.Л. Нарбаев // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2015. – № 2. – С. 29–33.
- 285 Зеликман, А.Н. Вольфрам / А.Н. Зеликман, Л.С. Никитина. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
- 286 Кубашевский, О. Термохимия в металлургии: пер. с англ. / О. Кубашевский, Э. Эванс. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 421 с.
- 287 Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк, Л.А. Шварцман, В.Н. Львова, С.А. Маслов. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
- 288 Разыков, Б.З. Исследование и разработка технологии переработки низкосортного шеелитового промпродукта: дис.... канд. тех. наук: 05.10.02 / Разыков Бахтиер Зафарович. – М.: 2010.
- 289 Михайлов, И.Ю. Получение молибденовых нанопорошков из отходов промышленности / И.Ю. Михайлов, Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, М.А. Костицын // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 3. – С. 51–56.
- 290 Навалихина, М.Д. Гетерогенные катализаторы гидрирования / М.Д. Навалихина, О.В. Крылов // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 7. – С. 656–687.
- 291 Хрустов, Е.Н. Свойства наноразмерных $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ керметов, полученных химическим методом / Е.Н. Хрустов, В.В. Лёвина, Д.И. Рыжонков, Э.Л. Дзидзигури // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 68–71.
- 292 Каргин, Д.Б. Получение нанопорошка железа химико-металлургическим методом / Д.Б. Каргин, Ю.В. Конюхов, Ван Минь Нгуен и др. // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2017. – Т. 121. – № 6. – С. 135–140.

- 293 Крестов, Г.А. Кинетическое исследование растворения α -оксида железа (III) в водных растворах минеральных кислот / Г.А. Крестов, В.А. Шорманов, Н.И. Пименова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1972. – № 3. – С. 377–381.
- 294 Седов, В.М. Растворение гематита смесями различных кислот / В.М. Седов, П.Г. Крутиков, М.Б. Беляев и др. // Журнал неорганической химии. – 1981. – № 4. – С. 892–895.
- 295 Горичев, И.Г. О соотношении констант образования и растворения активных центров магнетита и гематита в серной кислоте / И.Г. Горичев, Л.В. Малов, В.С. Духанин // Журнал неорганической химии. – 1978. – № 5. – С. 1195–1198.
- 296 Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Долимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
- 297 Филонов, М.Р. Методы физико-химических исследований процессов и материалов: лаб. Практикум / М.Р. Филонов, Ю.В. Конюхов и др. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2016. – 103 с.
- 298 Астахов, В.И. Квазистационарные электромагнитные поля в проводящих оболочках / В.И. Астахов. – М.: Физматлит, 2013. – 332 с.
- 299 Кузнецов, Д.В. Разработка методики модифицирования наноматериалами муллитокорундовых смесей в аппаратах с высокоинтенсивным вращающимся электромагнитным полем / Д.В. Кузнецов, М.А. Костицын, Ю.В. Конюхов и др. // Новые огнеупоры. – 2012. – № 2. – С. 35–40.
- 300 Гревнов, Л.М. Исследование легирования порошковых сталей разными формами углерода / Л.М. Гревнов, С.А. Оглезнева, А.А. Куликова // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 11–2. – С. 284–288.
- 301 Мележик, А.В. Влияние параметров технологических режимов на выращивание углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов / А.В. Мележик, М.А. Смыков // Вестник ТГТУ. – 2010. – Т. 16. – № 4. Transactions TSTU. – С. 918–923.
- 302 Андреев, Н.Х. Новые материалы в технике: Учебное пособие / Н.Х. Андреев, А.И. Малахов, Л.С. Фуфаев. – М.: Высшая школа, 1968. – 368 с.
- 303 Либенсон, Г.А. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Т. 2. Формование и спекание: Учебник для вузов / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. – М.: МИСИС, 2002. – 320 с.
- 304 Оглезнева, С.А. Исследование процесса получения наноразмерных порошков никеля и железа методом восстановления водородом из солей / С.А. Оглезнева, В.Я. Буланов, Ю.В. Концевой, И.Э. Игнатьев // Металлы. – 2012. – № 4. – С. 115–120.

- 305 ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта.
- 306 ГОСТ 20899-75. Порошки металлические. Метод определения текучести.
- 307 ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
- 308 ГОСТ 14019-80. Металлы. Методы испытания на изгиб.
- 309 Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
- 310 Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х т. Т. 1–3 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 2484 с.
- 311 Васильев, Л.С. К анализу механизмов деформационного растворения фаз в металлах / Л.С. Васильев, И.Л. Ломаев, Е.П. Елсуков // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 2. – № 2. – С. 201–213.
- 312 Васильев, Л.С. Кинетика растворения фаз при деформировании наноструктурированных металлов и сплавов / Л.С. Васильев, С.Ф. Ломаева // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 107. – № 2. – С. 152–157.
- 313 Чувильдеев, В.Н. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2010. – № 2. – С. 47–59.
- 314 Karunakaran G., Van Minh N., Konyukhov Y., Kolesnikov E., Venkatesh M., Suresh Kumar G., Gusev A., Kuznetsov D. Effect of Si, B, Al₂O₃ and ZrO₂ nano-modifiers on the structural and mechanical properties of Fe + 0.5 % C alloy // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2017. – V. 17. – P. 669-676.
- 315 Van Minh N., Konyukhov Y., Karunakaran G., Ryzhonkov D. e.a. Enhancement of Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material via Nano Modification and Magnetic Mixing Processed Under Spark Plasma Sintering // Metals and Materials International. – 2017. – V. 23. – P. 532-542.
- 316 Van Minh N., Karunakaran G., Konyukhov Y. Effect of Mixing Modes and Nano Additives on the Densification and Sintering Behavior of Tungsten Material Under Spark Plasma Sintering // J Clust Sci. – 2017. – V. 28. – P. 2157-2165.
- 317 Свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ № 18-025-2010 ОИС от 19 апреля 2010 г. «Способ введения модифицирующих добавок керамических нанопорошков в огнеупорные массы».

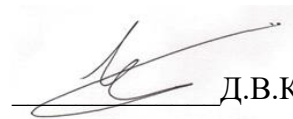
- 318 Огнеупорная бетонная смесь и способ изготовления из нее бетона: пат. 2530137 Рос. Федерация: МПК С04В 35/66, С04В 28/06, С04В 35/626 / Кузнецов Д.В., Костицын М.А., Близнюков А.С., Конюхов Ю.В., Митрофанов А.В.; ОАО «Северсталь». – № 2012141426/03; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 28.
- 319 Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод от ионов свинца, меди и цинка / Ю.В. Конюхов // Сталь. – 2018. – № 2. – С. 62–68.

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. каф. ФНСиВТМ, к.т.н.



Д.В.Кузнецов

«5 » сентября 2016 г.

ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ
НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА

Разработчик

к.т.н. Ю.В. Конюхов

Москва 2018

1. Назначение методики

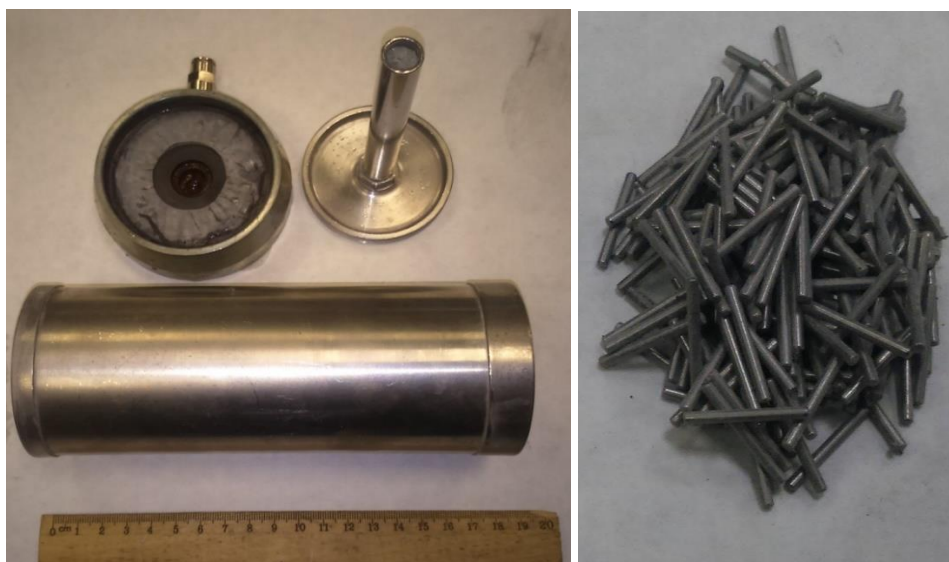
Настоящая методика изготовления наномодифицированных порошков размеров микрометрового диапазона никеля, железа, кобальта, вольфрама, молибдена нанодисперсными модификаторами с использованием аппарата вихревого слоя (АВС) предназначена для ознакомления с порядком выполнения работ. Модифицирование порошков размеров микрометрового диапазона наночастицами проводится в определенной последовательности. Для модифицирования используется аппарат с вихревым слоем АВС-80. Методика содержит описание требований к обслуживающему персоналу и изложение правил техники безопасности допущенных к работе лиц при работе на установке.

1.1. Описание, работа аппарата и технические характеристики аппарата с вихревым слоем

Аппарат вихревого слоя (АВС) – электромагнит, заключенный в охлаждаемый корпус. В рабочей зоне аппарата под действием бегущего элеткромагнитного поля высокой мощности ферромагнитные частицы приводятся в интенсивное движение, создается вихревой слой из агитаторов и обрабатываемого материала. В результате такого энергомеханического воздействия генерируется ряд эффектов, приводящих к высокой активации всех материалов, участвующих в процессе. Наиболее эффективными рабочими телами являются ферромагнитные частицы цилиндрической формы с соотношением длина/диаметр не менее 20:1. Материал стержней – подшипниковая сталь ШХ15 с высокой твердостью для снижения намола материала рабочих тел. Удельная мощность, подводимая к единице объема вихревого слоя, достигает величины порядка 103 кВт/м^3 .

Все процессы энергомеханической обработки на установке проводятся с использованием сменного стакан-реактора, выполненного из немагнитного материала с целью избежания экранирования магнитных полей, создаваемых индуктором. В качестве такого материала используется нержавеющая сталь, которая обладает высокими показателями стойкости к истиранию и тепловому воздействию, что является необходимым условием для работы установки. Для этих целей также подойдет любая сталь с аустенитной или аустенито-ферритной структурой, так как такие материалы пропускают магнитное поле, существенно его не ослабляя.

Геометрические размеры стакан-реактора для проведения наномодифицирования металлических порошков размеров микрометрового диапазона: внутренний диаметр 67 мм, длина рабочей зоны 180 мм, внешний диаметр 70 мм. Внешний вид реактора и ферромагнитных частиц представлен на рисунке 1.

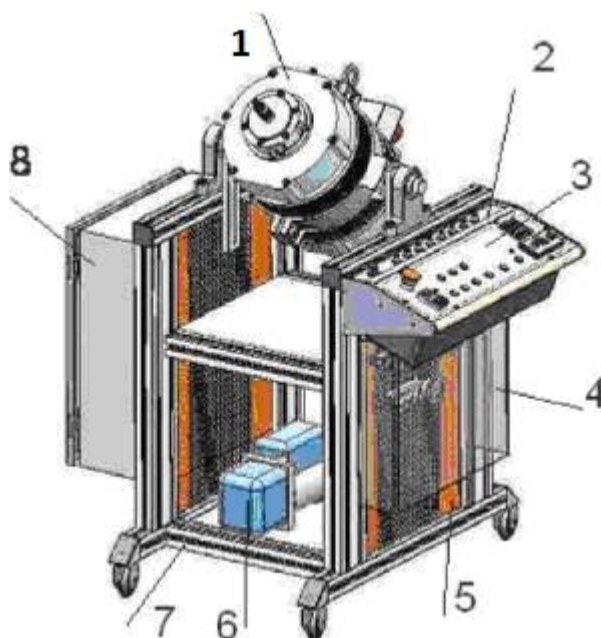


a

б

Рисунок 1 – Внешний вид стакан-реактора (*a*) и ферромагнитных агитаторов (*б*)

Аппарат вихревого слоя ABC-80 обеспечивает достижение высокого уровня так называемой активации обрабатываемых материалов за счет высокоскоростного вращения ферромагнитных частиц в бегущем магнитном поле. Внешний вид ABC-80 с указанием частей установки представлен на рисунке 2.



1 – трехфазный индуктор; 2 – панель пневмокоммутации; 3 – пульт управления;
 4 – экран монтажной панели; 5 – монтажная панель с пневмоэлементами;
 6 – вакуум-насос и (или) компрессор; 7 – стойка установки; 8 – силовой шкаф управления.

Рисунок 2 – Внешний вид ABC-80

Рабочий интервал температур установки $-120 \div 750$ °С. Данные температуры достигаются за счет использования в процессе обработки материалов жидкого азота и нагревательного элемента, вмонтированного в крышку стакан-реактора. Температура устанавливается и поддерживается при помощи контролирующего устройства. Основные технические данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные технические данные аппарата вихревого слоя

Показатель	Ед. изм.	Значение показателя
Напряжение питания	В	380
Потребляемый ток	А	7,2
Температура нагрева рабочей зоны реактора	°С	до 750
Диаметр рабочей зоны	мм	70
Объем реактора	л	0,50–0,75
Напряженность магнитного поля в пристеночной зоне, не менее	Тс	0,1
Температура поверхности изделия	°С	55
Максимальная масса обрабатываемого материала	кг	0,5

Конструкция крышки реактора с резьбовым соединением позволяет легко проводить как загрузку, так и выгрузку обрабатываемых материалов. Создание инертной или химически активной атмосферы обеспечивается путем подачи газа через газовый питатель в дне стакан-реактора. Обеспечение работы установки оператором с пульта управления позволяет свободно менять условия протекания процесса непосредственно в ходе эксперимента. Внешний вид установки и габариты показаны на рисунке 3.

Основным элементом индуктора является электромагнит на магнитопроводе из трансформаторной стали, коаксиально совмещенный с системой немагнитных труб. Пространство между труб можно использовать как для заполнения теплоносителем различного класса, так и для вакуумирования. Полость внутренней трубы предназначена для проведения процессов энергомеханической обработки.

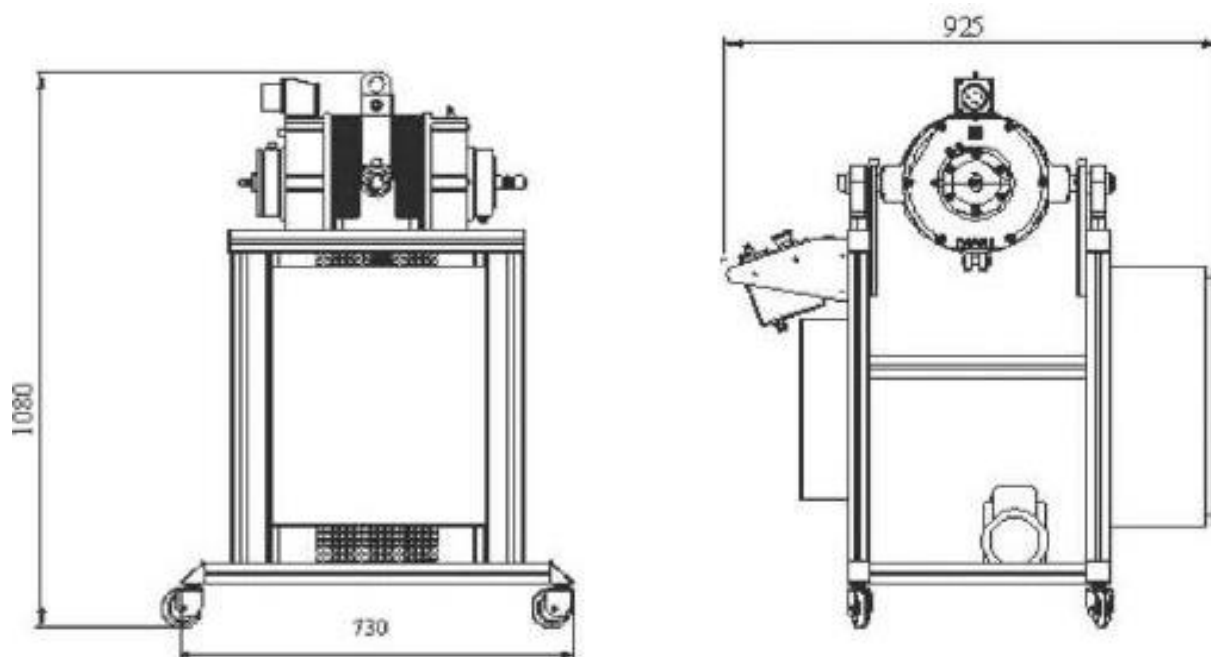


Рисунок 3 – Внешний вид и габариты установки ABC-80

1.2 Требования к исходным материалам.

Исходными материалами для наномодифицирования микронных металлических порошков являются:

- микронный порошок никеля (ГОСТ 9722-97);
- микронный порошок железа (ГОСТ 9849-86);
- микронный порошок кобальта (ГОСТ 9721-79)
- микронный порошок вольфрама (ТУ 14-22-143-2000, ТУ 48-19-72-92);
- микронный порошок молибдена (ТУ 48-19-316-80);
- наночастицы металлов, полученные химико-металлургическим методом.

2. Техника безопасности при работе с аппаратом вихревого слоя

2.1 Все технологические операции должны проводиться квалифицированным персоналом с соблюдением правил безопасности согласно ГОСТ 12.3.002-75. Перед началом работы необходимо внимательно осмотреть используемое оборудование, убедиться в надежности подключения его к электросети, отсутствии повреждений штепселей, розеток, вилок, изоляции проводов электропитания.

2.1 Провести осмотр и убедиться в исправности оборудования, заземления электропроводки.

3. Техника безопасности при работе с порошковыми материалами

3.1 При работе с порошковыми материалами необходимо пользоваться средствами индивидуальной защиты (халат, очки, перчатки, респираторная маска) во избежание попадания микро- и наночастиц на кожу, в глаза и дыхательные пути.

3.2 При работе с аппаратом вихревого слоя необходимо так же использовать средства индивидуальной защиты (халат, очки, перчатки и респираторную маску).

4. Порядок контроля качества продукции.

Контроль качества полученных наномодифицированных металлических микронных порошков необходимо осуществлять по следующим данным:

- фазовый состав металлических модифицированных порошков;
- дисперсность полученных материалов.

5. Нормативные ссылки

1. Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ "Об охране окружающей среды".
2. Постановление Правительства Российской Федерации от 2 февраля 2006 г. № 60 "Об утверждении Положения о проведении социально-гигиенического мониторинга".
3. Постановление Государственного санитарного врача Российской Федерации от 23 июля 2007 г. № 54 "О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы".
4. Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 31 октября 2007 г. № 79 "Об утверждении Концепции токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов".
5. ГН 1.2.2633-10 "Гигиенические нормативы содержания приоритетных наноматериалов в объектах окружающей среды"

6. Методика изготовления

В процессе изготовления наномодифицированных металлических микронных порошков с применением аппаратов с вращающимся электромагнитным полем должна соблюдаться следующая последовательность операций:

1. Предварительно подготовить необходимые материалы для изготовления наномодифицированной смеси:

- микронный металлический порошок согласно ГОСТ или ТУ (см. требования к материалам);

- наночастицы никеля, железа, кобальта, вольфрама, молибдена.

2. В случае отсутствия наночастиц провести их получение.

2.1. Предварительно подготовить реактивы, необходимые для получения наночастиц.

2.2 Провести получение промежуточных продуктов методом химического осаждения. Использовать 5 %-ный раствор соли металла и 10 %-ный раствор гидроксида натрия в дистиллированной воде. Провести осаждение, сушку и восстановление полученного порошка до металлического состояния в токе водорода.

3. Предварительная подготовка необходимых материалов: дозировка микронных металлических порошков, наночастиц и ферромагнитных агитаторов из расчета обрабатываемый материал : агитаторы = 1:2.

4. Поместить порошки и ферромагнитные частицы в рабочую зону аппарата с вихревым слоем, плотно закрыв загрузочное окно крышкой с резьбовым соединением.

5. Включить воздушный компрессор для охлаждения обкладок электромагнита, при необходимости включить жидкостное циркуляционное охлаждение в случае проведения процесса при высоких температурах.

6. Установить на таймере автоматического отключения аппарата время 120 с.

7. Поместить стакан-реактор в рабочую зону аппарата.

8. Провести пуск электромагнита.

9. После автоматического отключения подачи электрического тока на обмотку электромагнита отключить аппарат от электросети.

10. Поместить стакан-реактор в зону его вскрытия на стойке фиксации вертикального положения.

11. Открыть крышку загрузочного окна.

12. Избегая пыления высокодисперсных частиц, пропустить смесь обработанных частиц и ферромагнитных тел через сито с требуемой крупностью согласно техническому заданию.

13. Собрать прошедший через сито продукт.

14. Хранение осуществлять в герметичном контейнере без доступа влаги.



СВИДЕТЕЛЬСТВО

О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании Положения о порядке учета и передаче на хранение сведений об объектах интеллектуальной собственности, в отношении которых установлен режим коммерческой тайны, утвержденного приказом № 216 о.в. от 19 ноября 2002 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

Способ введения модифицирующих добавок керамических нанопорошков в огнеупорные массы

Правообладатель: *Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Костицын М.А.,
Конюхов Ю.В.,
Кузнецов Д.В.,
Лысов Д.В.,
Юдин А.Г.**



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау
Отдела защиты интеллектуальной собственности
№ 18-025-2010 ОИС от «19» апреля 2010 г.

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2530137

**ОГНЕУПОРНАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ И СПОСОБ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗ НЕЕ БЕТОНА**

Патентообладатель(ли): *Открытое акционерное общество
"Северсталь" (ОАО "Северсталь") (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2012141426

Приоритет изобретения **27 сентября 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **12 августа 2014 г.**

Срок действия патента истекает **27 сентября 2032 г.**

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



10/00773
01



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012141426/03, 27.09.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.09.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2012

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2014 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 10.10.2014 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2140407 C1, 27.10.1999.

ЛОГВИНЕНКО Д.Д., ШЕЛЯКОВ О.П.

"Интенсификация технологических
процессов в аппаратах с вихревым слоем",
Киев, Техніка, 1976, с.131. RU 2382009 C2,
20.02.2010. SU 846533 A, 15.07.1981. EP 0162871
A1, 04.12.1985. US 6165926 A1, 26.12.2000

Адрес для переписки:

162608, Вологодская обл., г. Череповец, ул. Мира,
30, ОАО "Северсталь", Служба по
интеллектуальной собственности ЦТРК

(72) Автор(ы):

Кузнецов Денис Валерьевич (RU),
Костицын Максим Анатольевич (RU),
Близнюков Александр Стефанович (RU),
Конюхов Юрий Владимирович (RU),
Митрофанов Артем Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Северсталь" (ОАО "Северсталь") (RU)

RU 2 530 137 C2

RU 2 530 137 C2

(54) ОГНЕУПОРНАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗ НЕЕ БЕТОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению цементных смесей и бетона различного назначения, работающих при высоких деформирующих нагрузках, и может быть использовано в металлургической, строительной и других отраслях промышленности. Технический результат изобретения - получение бетона с повышенными прочностными характеристиками на сжатие. Огнеупорная бетонная смесь содержит, мас. %: корунд 13,0-20,0; высокоглиноземистый цемент 5,0-10,0; наночастицы диоксида кремния с удельной поверхностью 180-300 м²/г и/или модифицированного оксида алюминия удельной поверхностью 25-50 м²/г 0,04-0,08; порошок муллита фракцией 50-100 мкм 1,0-3,0; муллит фракцией 3-7 мм - остальное. Часть компонентов

смеси в сухом виде, состоящую из высокоглиноземистого цемента, порошкового муллита фракцией 50-100 мкм, наночастиц диоксида кремния и/или модифицированного оксида алюминия, предварительно обрабатывают вращающимся электромагнитным полем в аппарате с вихревым слоем в герметичной капсуле в течение 100-140 секунд, при соотношении обрабатываемых компонентов смеси и ферромагнитных частиц (2-4):1, затем добавляют остальные компоненты и затворяют смесь водой. Герметичная капсула выполнена из немагнитного твердосплавного материала. Напряженность магнитного поля аппарата с вихревым слоем составляет 0,18-0,22 Тл. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 3 табл., 1 ил.

ПРОТОКОЛ

по проведению испытаний опорных блоков нагревательных печей с добавками наноматериалов (МИСиС).

В период с июня по август 2011 года на листопрокатном производстве ОАО “Северсталь” в г.Колпино (ЛПЦ-3) проводились испытания опытных опорных блоков нагревательных печей, содержащих модифицированные специальными добавками Московского института стали и сплавов (МИСиС). Номера экспериментальных блоков серии 415-ой (2 шт., № 262, 263) и 416-ой (1 шт., № 155) форм и верхние блоки 413-ой (2 шт., №№ 501, 502). Блоки были установлены в центральной части телеги вместе с контрольными блоками (без добавок) в центральной части, т.к. в центральной части по статистике чаще всего происходит замена вышедших из строя блоков. Испытания и замеры проводились специалистами МИСиС.

Перед началом эксплуатации специалистами МИСиС 20 мая 2011 года были проведены замеры показателей скорости звука с использованием прибора ультразвукового измерения №№ 501, 502, 262, 263, 155 и блоках без добавок 432, 439, 302, 304, 162. По результатам испытаний среднее значение скорости звука в экспериментальных блоках составило 5160 м/с, в контрольных блоках 4900 м/с, разница составила 5.3 %.

При плановых ремонтах 5-7 августа контрольные блоки 432, 304, 162 и экспериментальный блок 502 выведены из эксплуатации (растрескивание), эксплуатация экспериментальных блоков 363 и 302 продолжена (состояние удовлетворительное). По итогам на 18 августа средний срок эксплуатации контрольных блоков 63 суток, средний срок экспериментальных 76 суток, превышение 20.3 %.

Повторные замеры скорости звуков были проведены 17 июня 2011 года после вывода телег на плановый ремонт. Блоки 363, 502, 302 и 439 были выведены из эксплуатации (расколоты). Средние значения скорости звука в экспериментальных блоках с поверхностным прозвучиванием были 1480 и 1280 м/с, разница составила 16.3 %, т.е. прочность экспериментальных блоков предполагается выше.

ВЫВОДЫ:

1. Экспериментальные блоки имеют больший средний период эксплуатации больше на 15-20 %.
2. Ультразвуковой метод эффективно использовать для оценки качества монолитных опорных блоков.

От ЛПЦ-3
Мастер УНП

Александров В.В.



Ст. м-р. СЗО УСО

Столбнев П.А.



От МИСиС
Зам. директора по
науке
Инженер
каф.ВТПМиА

Кузнецов Д.В.



Костицын М.А.



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, Москва, 119049
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05
<http://www.misis.ru>

E-mail: kancela@misis.ru

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

№

На №

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по науке и

инновациям НИТУ «МИСиС»

М.Р. Филонов

« 5 » 03 20 18 г.

СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы Конюхова Ю.В.

на тему «Разработка научно-технологических основ получения нанопорошков из
техногенного сырья и наномодифицирования материалов с применением
энерго-механической обработки»

Подтверждаем, что разработанные в рамках диссертационной работы доцента Конюхова Ю.В. опытная установка АВС-80 и методики наномодифицирования порошковых материалов, внедрены в лаборатории кафедры ФНСиВТМ и создан участок по получению лабораторных партий наномодифицированных порошковых смесей.

Заведующий кафедрой ФНСиВТМ

Заведующий лабораторией кафедры
ФНСиВТМ

Кузнецов Д.В.

Лысов Д.В.

ООО «ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ XXI ВЕКА»

г.Москва, ул. Бахрушина, д.2/5, стр.2

ОГРН 1057747624538, ИНН 7705677436

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Передовые технологии XXI века»
С.А. Пыжиков
« 01 » февраля 2018 г.

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы
Конюхова Юрия Владимировича

Настоящим актом подтверждаем, что полученные Конюхов Ю.В. научные и практические результаты с использованием предоставленной нами опытной установки УАП-3 значительно расширили области применения УАП, позволили выявить преимущества и недостатки и на основании их анализа сделать рекомендации по внесению изменений в конструкцию. Благодаря предложениям и выводам Конюхова Ю.В., в новых моделях УАП значительно ниже электропотребление при той же мощности, имеется возможность проводить обработку при нагреве и в различных газовых атмосферах.

Методика по наномодифицированию материалов с помощью УАП рекомендуется нами к использованию на предприятиях, где внедрены произведенные ООО «Передовые технологии XXI века» установки.

Главный конструктор



И.Н.Вершинин

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

Ленинский проспект, 4, Москва, 119049
Тел. (495) 955-00-32; Факс: (499) 236-21-05
<http://www.misis.ru>

E-mail: kancela@misis.ru
ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

№

На №

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
НИТУ «МИСиС»

В.Л. Петров

05 2018г.



СПРАВКА О ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Выдана доценту Конюхову Ю.В. для предоставления в диссертационный Совет, свидетельствующая о том, что основные результаты диссертационной работы используются в учебном процессе НИТУ «МИСиС» при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технологии материалов». С использованием полученных Конюховым Ю.В. результатов было подготовлено 3 учебно-методических пособия.

Начальник учебно-методического управления
НИТУ «МИСиС», к.т.н.

Волков А.А.

Ученый секретарь кафедры ФНСиВТМ
НИТУ «МИСиС», к.т.н.

Сидорова Е.Н.

ООО "Функциональные наноматериалы"

119017, г. Москва, Малый Толмачевский переулок, д.8/11, строение 3, комната 101.+7 499 237 22 26

ИНН/КПП 7706750329/770601001

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы

Конюхова Юрия Владимировича

Разработка научно-технологических основ получения нанопорошков из техногенного сырья и наномодифицирования материалов с применением энерго-механической обработки

Главным направлением деятельности ООО "Функциональные наноматериалы" является производство и продажа нанопорошков металлов и их оксидов, металлооксидных композиций, углеродных нанотрубок и т.д.

В зависимости от требования заказчиков, для производства нанопорошков металлов и оксидов заданного качества часто применяется химико-металлургический метод. Результаты и рекомендации, изложенные в работе Конюхова Ю.В., по регулированию свойств нанопорошков Fe, Ni, Co, W и Mo в ходе их получения химико-металлургическим методом позволяют нам получать качественные нанопорошки с заданной формой и дисперсностью.

В настоящее время на нанопорошки Fe, Ni, Co, W и Mo имеется устойчивый спрос и рассматривается возможность запуска разработанного в ходе диссертационного исследования Конюхова Ю.В. модуля для непрерывного восстановления нанопорошков на магнитном барабане на производственных площадях ООО «Функциональные наноматериалы».

Генеральный директор

ООО «Функциональные наноматериалы»



Д.В. Лысов

18.02.2018

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

« 20 »



Акт
о внедрении результатов диссертационной работы
Конюхова Юрия Владимировича

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, Co, W и Mo, произведенные по разработанной Конюховым Ю.В. методике, для предложения предприятиям, занимающимся производством изделий методами порошковой металлургии и изучения спроса на новый продукт.

Заместитель директора
ООО НПФ "Материалы-К"

Начальник ОТК- инженер-технолог

Д.С. Архангельский

О.С. Клюева



Минобрнауки России
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский
университет «МЭИ»
111250, Россия, Москва,
Красноказарменная ул., 14,
Тел.: (495) 362-75-60, факс: (495) 362-89-38
E-mail: universe@mpei.ac.ru
http://www.mpei.ru

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

В. К. Драгунов

« 22 » 02 2018 г.

№ _____

« _____ » _____ 20__ г.

Акт

о использовании результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени доктора технических наук
Конюхова Юрия Владимировича

Настоящим актом подтверждается, что нанопорошки Fe, Co и Ni, а также их смеси, полученные Конюховым Ю.В. в рамках выполнения диссертационной работы, были опробованы в качестве добавок при изготовлении по аддитивной электронно-лучевой технологии единичных экземпляров деталей и узлов энергетического оборудования и для сварки разнородных материалов. Присутствие нанодисперсной фазы положительно сказывается на прочностных характеристиках изделий и качестве сварных швов.

Кроме того, применение методики наномодифицирования нанопорошками Co и Ni отечественных порошковых смесей позволило их сфероидизировать и улучшить теплопередачу между слоями материала в процессе селективного лазерного плавления, тем самым значительно снизить процент брака зубных коронок, производимых ООО МИП «АТ МЭИ», созданном в соответствии с ФЗ № 217 на базе НИУ «МЭИ». Данные результаты дали толчок к использованию отечественных порошковых смесей, которые значительно дешевле зарубежных аналогов.

Зам. зав. кафедры Технологии материалов
НИУ «МЭИ», к.т.н., доцент

Гончаров А.Л.

Исполнительный директор
ООО «МИП АТ МЭИ»

Ленинцев С.Н.

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

№ 03-24-05/580
« 02 » 02 2018 г.

050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22
Тел.: 8(727) 257-70-01, факс: 8(727) 292-60-25
e-mail: allnt@ntu.kz



**Апробация технологии использования нанопорошков оксида и
металлического железа в преобразовании структуры литого чугунного
изделия**

В НАО КазНТУ им. К.И.Сатпаева разработана технология преобразования структуры литого чугунного 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.

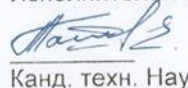
Для повышения прочности и деформируемости чугуны изделия подвергаются термохимической обработке покрытием его рабочей поверхности дисперсным оксидом железа и нагревом системы до 1000-1100°C, при которой происходит твердофазное обезуглероживание и образования стального покрытия определенной толщины.

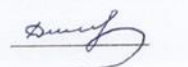
Таким образом, в данной технологии использованы нанопорошки оксида железа и металлического железа, полученные из отработанного травильного раствора сталеплавильного производства Казахстана по разработанной к.т.н., доцентом Конюховым Ю.В. и аспирантом Нгуеном В.М. схеме. Результат использования указанных нанопорошков показал повышение скорости протекания твердофазных реакций и качество получаемого конструкционного изделия на основе чугунного изделия.

Нанопорошки оксида и металлического железа находят практическое применение и имеет перспективу развития.

От НАО КазНТУ им. К.И.Сатпаева:
Руководитель работы, д-р.техн.наук,
профессор

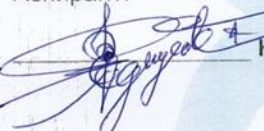
 Тлеугабұлов С.М.
Исполнители: PhD докторант

 Тажиев Е.Б.
Канд. техн. Наук

 Джантуреев А.

От НТУ «МИСиС»:
К.т.н., доцент:

 Конюхов Ю.В.
Аспирант:

 Нгуен В.М.

001978