УДК 621.762.244

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

© 2013 г. **Д. В. Лысов, Э. Л. Дзидзигури, Ж. Е. Яхияева, Д. В. Кузнецов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Д. В. Лысов – инженер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-22-26. E-mail: lysovdv@gmail.com.
Э. Л. Дзидзигури – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же кафедры. E-mail: avrore@gmail.com
Ж. Е. Яхияева – магистр той же кафедры. E-mail: j_a_n_s_i@mail.ru.
Д. В. Кузнецов – канд. техн. наук, заведующий той же кафедрой. E-mail: dk@misis.ru.

Исследованы процессы окисления на воздухе и при нагревании нанопорошков кобальта и никеля, полученных методом химического осаждения гидроксидов из растворов солей с последующим восстановлением в токе водорода при различных температурах и определена их пирофорность.

Ключевые слова: нанопорошки, кобальт, никель, окисление, пирофорность.

Oxidation processes in the air and at heating-up of cobalt and nickel nanopowders have been examined. The nanopowders have been produced by chemical deposition of their hydroxides from salt solutions followed by reduction in hydrogen current at various temperatures.

Key words: nanopowders, cobalt, nickel, oxidation, pyrophorosity.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что определение причин влияния размерных и структурных факторов на реакционную способность веществ является одной из фундаментальных задач химии твердого тела. Известно [1–4], что нанопорошки металлов проявляют повышенную химическую активность по сравнению с компактным металлом и промышленными крупнозернистыми порошками в процессах горения, спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Одной из главных проблем, с которой сталкиваются при изучении свойств нанопорошков, является стабилизация наночастиц, что может быть достигнуто путем нанесения на их поверхность различного рода пассивирующих слоев. В наиболее простых случаях достаточным условием предотвращения быстрого окисления наночастиц металлов и их самопроизвольного спекания является пассивирование в атмосфере азота. При этом на поверхности частиц происходит формирование оксидного слоя, толщина и структура которого определяются природой и дисперсностью металла, а также условиями процесса пассивирования (скорость увеличения парциального давления кислорода или напуска воздуха, присутствие паров воды, температура и др.) [1–4].

При дальнейшем хранении нанопорошков в условно-герметичной упаковке[1] происходит ряд процессов, таких как: увеличение толщины и изменение состава и структуры оксидного слоя частиц, агломерирование порошков, рекристаллизация металла. В связи с этим цель настоящей работы – получение нанопорошков Ni и Co методом химического осаждения гидроксидов из растворов солей с последующим восстановлением в токе водорода при разных температурах и исследование процесса их окисления.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований получены методом химического осаждения гидроксидов металлов Ni и Co из растворов их солей $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с помощью осадителя – 10 мас.% раствора NaOH (все реагенты – химической чистоты). Порошки восстанавливались в атмосфере водорода при разных температурах до влажности

[1] Под условно-герметичной упаковкой следует понимать стеклянную тару с притертой крышкой (бюкс).

отходяших газов менее 5 % (исходная влажность водорода), а затем пассивировались в атмосфере технического азота (содержание кислорода 0,4 %) при комнатной температуре.

Морфология, размер и структура частиц полученных нанопорошков изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) S–4100 («Hitachi», Япония) и электронного микроскопа высокого разрешения (ВРЭМ) EM-430 ST («Philips», Голландия). Фазовый состав исследован на рентгеновском дифрактометре Дифрей (Россия).

Термогравиметрический анализ выполнен на термоанализаторе SDT Q600 в двух режимах. С целью изучения кинетики окисления нанопорошков эксперименты проводились в атмосфере воздуха в интервале температур $t = 20 \div 1000$ °С со скоростью нагрева 10 град/мин. Температура начала окисления определялась на термогравиметрическом анализаторе в тот момент, когда прирост массы образца превышал ошибку измерения прибора.

Также для изучения скорости окисления проведена выдержка нанопорошков при комнатной температуре в условно-герметичной упаковке в течение 60 сут. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах AND GR-202.

Измерение удельной площади поверхности выполнялось на установке NOVA 1200e («Quantachrome instruments», США) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Средний размер агрегатов определялся по формуле

$$D = 6/(S_{уд}\rho),$$

где $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, м^2/г; ρ – плотность, г/см^3.

Для экспериментальной оценки пирофорности веществ, согласно ГОСТ 19433-88 [5], порошки рассыпаются слоем 2–3 мм на негорючую поверхность эмалированного лотка, и в течение 2 ч наблюдается за состоянием материала. Если вещество самовоспламеняется, то оно относится к пирофорным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии порошков никеля и кобальта непосредственно после получения представлены на **рис. 1** и **2**.

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что форма частиц нанопорошка кобальта близка к сферической. Наблюдаются отдельные наночастицы, но чаще они образуют агрегаты или соединены с соседними контактными перешейками (см. рис. 1). Форма частиц нанопорошка никеля тоже близка к сферической, но они более агрегированы и перешейки более толстые (см. рис. 2).

С увеличением температуры восстановления агрегированность нанопорошков обоих металлов увеличивается. Возрастает также средний размер частиц (d). Результаты расчета величины d и гистограммы распределения частиц по размерам, построенные по данным электронной микроскопии, представлены в **табл. 1** и на **рис. 3**.

С ростом температуры восстановления значения удельной площади поверхности в нанопорошках обоих металлов падают, что связано со спеканием частиц. По этой же причине средний размер агрегатов (D) увеличивается.

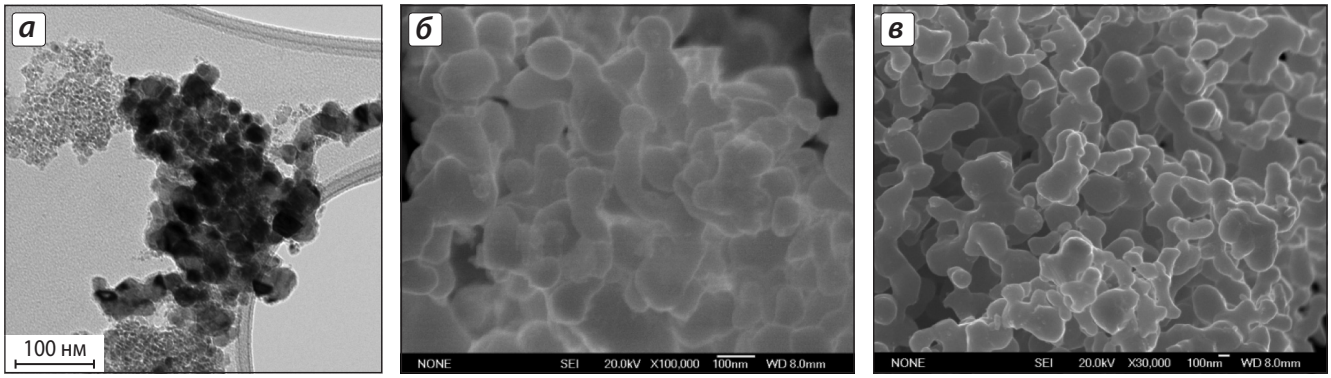

Рис. 1. ВРЭМ- (***а***) и СЭМ-изображения (***б***) нанопорошков Co, восстановленных при t = 200 °С (***а***), 300 °С (***б***) и 400 °С (***в***)

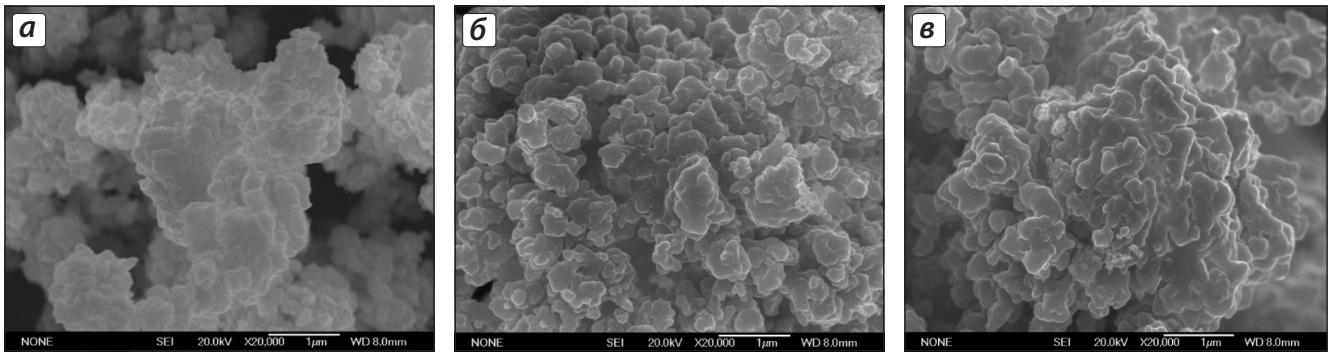

Рис. 2. СЭМ-изображения нанопорошков Ni, восстановленных при t = 200 °С (***а***), 300 °С (***б***) и 400 °С (***в***)

Таблица 1. Характеристики дисперсности и процесса окисления нанопорошков никеля и кобальта

Образец	$S_{уд}$, м^2/г	D, нм	d, нм	O*, мас.%	$t^{**}_{н.о}$, °С
Ni 200	12	56	39	1,53	160
Ni 300	6	115	168	0,74	165
Ni 400	5	140	217	0,59	170
Co 200	18	38	50	19,90	235
Co 300	13	52	140	10,07	285
Co 400	5	140	196	8,02	300

*Содержание кислорода в образце после восстановления.
**Температура начала окисления нанопорошков.

Дисперсность нанопорошков Co и Ni, по данным электронной микроскопии и измерения удельной поверхности, различается. Данный факт может быть обусловлен рядом причин. Как видно из микрофотографий (см. рис. 1), агрегаты образцов кобальта являются пористыми. Это обеспечивает свободный доступ азота в их объемы. Кроме того, частицы Co сильно окислены. Эти два фактора приводят к увеличению удельной площади поверхности и, следовательно, уменьшению размера агрегатов. С повышением температуры восстановления процесс спекания усиливается и, соответственно, размер частиц растет, а пористость падает.

Рентгенофазовый анализ нанопорошков никеля показал, что после восстановления все образцы состоят только из ГЦК-фазы никеля. Оксидная фаза методом РФА не обнаруживается, что может происходить при толщине оксидной пленки менее 5 нм.

Нанопорошки Co многофазны. Они состоят из α-Co, β-Co, CoO, а образец, восстановленный при t = 200 °С, включает еще и $Co(OH)_2$. Результаты количественного фазового состава полученных нанопорошков Co приведены в **табл. 2**.

Присутствие в нанопорошках, восстановленных при t = 300 °С и 400 °С, оксида кобальта является

Таблица 2. Результаты количественного фазового состава нанопорошков Co

t, °С	Количество фазы, %			
	Co-ГЦК (α-Co)	Co-ГПУ (β-Co)	CoO	$Co(OH)_2$
200	11	56	20	13
300	31	53	13	–
400	50	48	2	–

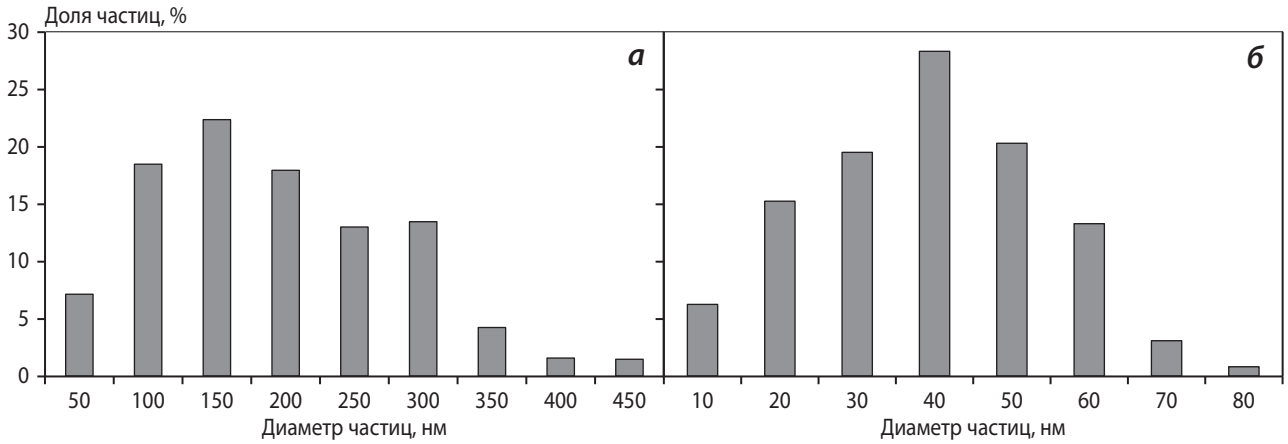

Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам нанопорошков Co 300 (***а***) и Ni 200 (***б***)

следствием вторичного окисления. Наличие CoO и $Co(OH)_2$ в образце, полученном при t = 200 °C, – результат неполного восстановления материала.

Термогравиметрический анализ проводился для определения содержания оксидной фазы в нанопорошках. Результаты представлены в табл. 1. Видно, что с повышением температуры процесса окисляемость изучаемых образцов падает. Это связано, прежде всего, с увеличением размера частиц нанопорошков и, как следствие, уменьшением удельной площади поверхности.

На **рис. 4** приведены результаты исследования кинетики окисления нанопорошков кобальта и никеля, восстановленных при t = 300 °C, при хранении на воздухе (в условно-герметичной упаковке) в течение 200 и 70 сут. соответственно. Из его данных следует, что процесс окисления образцов интенсивно протекает в течение 10 и 6 сут. соответственно.

По данным рентгенофазового анализа нанопорошка Ni 300 (**рис. 5**), после выдержки в условно-герметичной упаковке 2 мес исследуемое вещество состоит из ГЦК-фазы никеля. А расчет термогравиметрических данных этого же образца показал, что масса нанопорошка изменилась на 0,13 %.

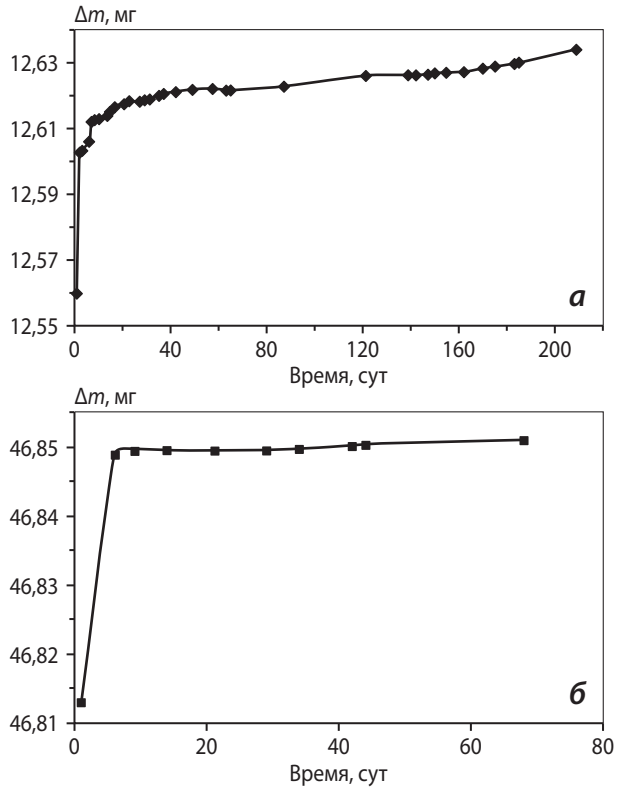

Рис. 4. Кинетика окисления нанопорошков кобальта (***а***) и никеля (***б***), восстановленных при t = 300 °C, при хранении в условно-герметичной упаковке

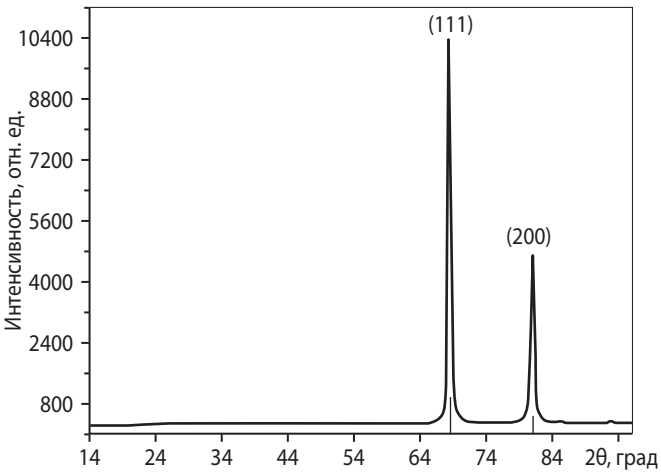

Рис. 5. Рентгенограмма нанопорошка никеля, выдержанного 2 мес в условно-герметичной упаковке

В табл. 1 также представлены температуры начала окисления нанопорошков никеля и кобальта, которые повышаются по мере роста температуры получения металла. Это можно объяснить увеличением размера частиц в образцах.

При испытаниях всех исследуемых порошков на пирофорность самовоспламенение не наблюдалось. Соответственно, данные материалы к пирофорным не относятся. Этот результат обусловлен присутствием на поверхности частиц тонкой оксидной пленки, которая препятствует непосредственному контакту металла и кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Определены фазовый состав, морфология и дисперсность нанопорошков Co и Ni, полученных методом химического осаждения гидроксидов из растворов солей с последующим восстановлением в токе водорода.

2. Проведено исследование процесса окисления нанопорошков Co и Ni на воздухе (в условно-герметичной упаковке) и при нагревании.

3. Установлено, что полученные нанопорошки не являются пирофорными.

Работа выполнена по соглашению № 14.A18.21.0822 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и госконтракта № 14.518.11.7041 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 гг.».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алымов М. И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007.
2. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия: Учеб. пос. М.: КДУ, 2006.
3. *Старостин В. В.* Материалы и методы нанотехнологии: Учеб. пос. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.
4. *Рыжонков Д. И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Наноматериалы: Учеб. пос. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 20010.
5. ГОСТ 19433-88. Грузы опасные. Классификация и маркировка.

УДК 669.018.9 : 533.9

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДОВ И ТВЕРДОСПЛАВНЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2013 г. **Н. В. Исаева, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Благовещенская, Ю. И. Мельник, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, А. Г. Асташов**

Институт металлургии и материаловедения им. А. А Байкова (ИМЕТ) РАН, г. Москва

Н. В. Исаева – мл. науч. сотр. лаборатории № 16 ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49)
Тел.: (499) 135-94-71. Факс: (499)135-43-64. E-mail: felix-2001@mail.ru.
Ю. В. Благовещенский – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории № 5 ИМЕТ РАН. Тел.: (499) 135-77-53. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.
Н. В. Благовещенская – науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: (499) 135-94-71. E-mail: yuriblag@imet.ac.ru.
Ю. И. Мельник – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: 8(499)135-94-71. E-mail: mel.yuri.nik@gmail.com.
А. В. Самохин – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории № 16 ИМЕТ РАН. Тел.: (499) 135-43-64. E-mail: samokhin@imet.ac.ru.
Н. В. Алексеев – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: (499) 135-43-64. E-mail: nvalexeev@yandex.ru.
А. Г. Асташов – аспирант той же лаборатории. Тел.: (499) 135-77-63. E-mail: alexey.astashov@gmail.com.

Исследованы процессы получения наноразмерных порошков карбидов вольфрама, а также других карбидов переходных металлов с использованием плазмохимического восстановительного синтеза. Выявлены основные закономерности получения порошков заданных дисперсности и состава. Характерные размеры частиц карбидов составляли 40–80 нм. С целью получения гомогенной смеси нанопрошков WC–Co с точным массовым содержанием разработана методика осаждения кобальта на порошок карбида вольфрама с одновременным введением добавок карбидов-ингибиторов, таких как карбиды хрома, ванадия и тантала. Полученные нанопорошки исследовались с применением современных методов, в том числе растровой электронной микроскопии высокого разрешения, фракционного газового анализа.

Ключевые слова: плазмохимический восстановительный синтез, нанопорошки, карбид вольфрама, карбиды-ингибиторы, кобальт, твердый сплав.

The processes to produce nanosized tungsten carbide powders as well as other transition metal carbides have been investigated with the use of plasma-chemical reduction synthesis. The basic regularities of producing powders of specified dispersion and composition have been determined. Characteristic particle sizes of carbides are 40–80 nm. For the purpose of homogeneous WC–Co nanopowders mixture production with exact mass content, a technique of cobalt sedimentation onto tungsten carbide powder with simultaneous adding of retardant-carbides such as chromium, vanadium, and tantalum carbides has been developed. The produced nanopowders have been examined with modern methods including high-resolution SEM and fractional gas analysis.

Key words: plasma-chemical reduction synthesis, nanopowders, tungsten carbide, retardant-carbides, cobalt, hard metal.

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество исследований посвящено процессам формирования особомелкозернистых карбидовольфрамовых твердых сплавов, которые должны иметь существенно более высокие эксплуатационные свойства. Субмикрометровые (0,8 мкм), ультрадисперсные (0,4 мкм) и еще более мелкие (0,2 мкм) порошки карбида вольфрама (WC) уже используются для этих целей и выпускаются промышленностью за рубежом. Однако значительное повышение физико-механических свойств материалов возможно только при использовании порошков нанометрового размера. Научные основы их получения разработаны давно [1–5], однако к настоящему времени еще не существует промышленного высокопроизводительного процесса получения нанопорошков карбида вольфрама. В нашей стране разработана плазмохимическая технология, позволяющая получать широкий спектр нанопорошков металлов и тугоплавких соединений на аппаратах различной производительности вплоть до десятков кг/ч [6].