УДК 621.74: 669.14

ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

КАЛИНИН А. В., *к. т. н., доц.*

Кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, г. Днепропетровск, Украина, тел. +38 (066) 305 64 51, e-mail : kalinina-ne@yandex.ru

Аннотация. ***Цель***. Целью данной работы является изучение особенностей плазмохимического синтеза нанодисперсных порошков чистых металлов и их тугоплавких соединений. ***Методика.*** Проведен анализ существующих способов получения нанодисперсных порошков. Обоснован выбор плазмохимического синтеза как наиболее рационального способа получения высокочистых порошков с высокой удельной поверхностью. Отработана технология получения нанопорошков Ti, V, W, Cu, Si, B и их тугоплавких соединений: TiC, TiN, Ti(C,N), SiC, B_4C, VC, WC. Обосновано применение азотной плазмы в процессе синтеза. Определен гранулометрический состав порошков, фазовый состав, рассчитана удельная поверхность. Изучены кристаллогеометрические параметры тугоплавких композиций, их тонкая структура методами электронной микроскопии. ***Результаты.*** Методом плазмохимического синтеза получены порошки Ti(C,N) и SiC дисперсностью 50…100 нм. Определен химический состав композиций: SiC, AlN, TiC, TiN, Ti(C,N). Доказана кристаллическая структура композиций, определены типы кристаллической решетки, их параметры. Полученные данные согласуются с результатами современных работ по получению дисперсных порошков на основе титана. Представлены обобщенные результаты кристаллографических и размерно-топологических исследований нанодисперсных композиций. ***Научная новизна.*** Установлены особенности технологии плазмохимического синтеза при получении порошков нанодисперсного диапазона. Предложены параметры процесса синтеза. Полученные порошки тугоплавких соединений Ti(C,N) и SiC соответствовали техническим условиям по химическому составу. Доказано кристаллографическое строение композиций. Предложено применение нанопорошковых композиций в качестве модификаторов для обработки металлических расплавов. ***Практическая значимость.*** Полученные порошки Ti(C,N), SiC могут служить модификаторами чугунных, стальных, никелевых, алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, нанодисперсные порошки, кристаллогеометрические параметры, модификаторы.

ОСОБЛИВОСТІ ПЛАЗМОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ

КАЛІНІН О. В., к. *т. н., доц.*

Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, м. Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (066) 305 64 51, e-mail : kalinina-ne@yandex.ru

Анотація. ***Мета.*** Мета цієї роботи – вивчення особливостей плазмохімічного синтезу нанодисперсних порошків чистих металів і їх тугоплавких сполук. ***Методика.*** Проведено аналіз існуючих способів отримання нанодисперсних порошків. Обґрунтовано вибір плазмохімічного синтезу як найбільш раціонального способу отримання високочистих порошків із високою питомою поверхнею. Відпрацьовано технологію отримання нанопорошків Ti, V, W, Cu, Si, B та їх тугоплавких сполук: TiC, TiN, Ti (C,N), SiC, B_4C, VC, WC. Обґрунтовано застосування азотної плазми в процесі синтезу. Визначено гранулометричний склад порошків, фазовий склад, розраховано питому поверхню. Вивчено кристалогеометричні параметри тугоплавких композицій, їх тонка структура методами електронної мікроскопії. ***Результати.*** Методом плазмохімічного синтезу отримано порошки Ti (C,N) і SiC дисперсністю 50 ... 100 нм. Визначено хімічний склад композицій: SiC, AlN, TiC, TiN, Ti (C,N). Доведено кристалічну структуру композицій, визначено типи кристалічної решітки, їх параметри. Отримані дані узгоджуються з результатами сучасних праць щодо отримання дисперсних порошків на основі титану. Представлені узагальнені результати кристалографічних і розмірно-топологічних досліджень нанодисперсних композицій. ***Наукова новизна.*** Наведено особливості технології плазмохімічного синтезу для отримання порошків нанодисперсного діапазону. Запропоновано параметри процесу синтезу. Отримані порошки тугоплавких сполук Ti (C, N) і SiC відповідали технічним умовам за хімічним складом. Доведено кристалографічну будову композицій. Запропоновано застосування нанопорошкових композицій як модифікаторів для обробки металевих розплавів. ***Практична значимість.*** Отримані порошки Ti (C, N), SiC можуть служити модифікаторами чавунних, сталевих, нікелевих, алюмінієвих сплавів.

Ключові слова: плазмохімічний синтез, нанодисперсні порошки, кристалогеометричні параметри, модифікатори.

FEATURES OF PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS NANOPOWDERS

KALININ A.V., *Cand. Sc. (Tech.), Ass. of Prof.*

Department of Materials and Materials Processing, State Higher Education Establishment "Prydniprovska State Academy of Civil Engineering and Architecture", st. Chernyshevsky, 24-A, 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, tel. + 38 38 (066) 305 64 51, e-mail : kalinina-ne@yandex.ru

Annotation. ***Purpose.*** The aim of this work is to study the characteristics of the plasma chemical synthesis of nanopowders of pure metals and refractory compounds. ***Methods.*** The analysis of existing methods of obtaining nanopowders. The choice of plasma chemical synthesis as the most efficient method of producing highly pure powders with a high specific surface area. The technology for producing nanopowders of Ti, V, W, Cu, Si, B and refractory compounds: TiC, TiN, Ti (C, N), SiC, B_4C, VC, WC. The application of nitrogen plasma during synthesis. Defined particle size distribution of the powders phase composition, the specific surface area is calculated. Studied crystal geometry parameters of refractory compositions, their fine structure by electron microscopy. ***Results.*** By plasma-chemical synthesis are obtained powders Ti(C,N), and SiC dispersion of 50 ... 100 nm. Determine the chemical composition of the compositions: SiC, AlN, TiC, TiN, Ti(C,N). Proved crystalline structure of the compositions, defined types of crystal lattice, their parameters. These data are consistent with the recent work on preparing particulate titanium-based powders. The generalized results of crystallographic and size-topological research nanodispersed compositions. ***Scientific novelty.*** The peculiarities of the technology of plasma chemical synthesis in the preparation of nanosized powders range. Parameters of the synthesis process. These powders of refractory compounds of Ti (C, N) and SiC comply with the technical specifications for chemical composition. Proved crystallographic structure of the compositions. Proposed use of nanopowder compositions as modifiers for the treatment of metal melts. ***The practical significance***. The resulting powders Ti (C, N), SiC may serve as modifiers of iron, steel, nickel, aluminum alloys.

Keywords: plasma-chemical synthesis, nanoscale powders, crystal geometry settings modifier.

Актуальность проблемы

Из известных методов получения нанодисперсных порошков, таких как распыление, электролиз, разложение различных солей металлов, только управляемый плазмохимический синтез позволяет синтезировать заданные по составу и фракции порошки различных металлов и соединений [1–5]. При переводе материала в нанодисперсное состояние характерные геометрические параметры конденсированного вещества оказываются соизмеримы с масштабом физических параметров.

Материалы исследования

Для получения нанодисперсных порошков фракции менее 100 нм чистых металлов (Ti, V, W, Cu, Si), их смесей и тугоплавких соединений (Ti(C,N), SiC, B_4C, VC, WC) в данной работе использовали высокочастотную установку плазмохимического синтеза [6]. Процесс производства условно подразделяли на следующие стадии :

– подготовка исходного сырья;
– генерации плазменной струи;
– плазмохимический синтез;
– улавливание целевого продукта.

В качестве сырья применяли порошки металлов (100…300 мкм), полученные из отходов металлургических и кремний-полимерных производств. После просушки порошковые компоненты смешивали, загружали в цилиндры порошкового питателя, обеспечивающего дегазацию смеси порошков пневмотранспортом на срез плазмотрона [7].

Результаты исследования и их обсуждение

Принцип получения чистых элементов и их соединений с азотом или углеродом основан на взаимодействии паров чистых элементов. Для генерации плазмы использовали высокочастотный плазмотрон с газовой стабилизацией разряда. В связи с высоким потенциалом ионизации азота в плазмотроне создается аргоновый разряд посредством электрического импульса высокого напряжения от вольфрамовой иглы зажигания. В момент электрического разряда происходит лавинообразная ионизация аргона. Затем в разрядную камеру начинает поступать азот, при этом подача аргона прекращается. Охлаждение внешней поверхности камеры производится направленным потоком воздуха.

Синтез нанодисперсного карбонитрида титана Ti(C,N) основан на взаимодействии паров титана, азота и углерода. Смесь исходных порошков вводится в зону потока азотной плазмы со среднемассовой температурой 5 500…7 500 °С. При этом происходит нагрев, плавление, испарение порошков и их химическое взаимодействие.

На выходе из реактора температура газопорошкового потока составляет 1 200…1 400 °С. Для интенсивного снижения температуры потока использовали систему теплообменников, обеспечивающих на выходе температуру потока около 100 °С. Из теплообменников охлажденный поток поступает в камеру улавливания, где в рукавных фильтрах оседает нанодисперсный целевой продукт.

Для получения Ti(C,N) из металлического титана требуется эффективный теплоноситель, по

возможности инертный по отношению к этим элементам. Одна из особенностей плазмохимического синтеза – кратковременность пребывания реагентов в зоне реакции и отсутствие возможности в связи с непродолжительностью процесса – обеспечить высокую степень превращения сырья в целевой продукт. В качестве теплоносителей опробовали аргон и азот. Эксперименты проводили в следующем технологическом режиме [7] :

Мощность анодная, кВт	72
Расход плазмообразующего газа, м^3/г	8,5
Расход транспортирующего газа, м^3/г	3,0
Расход смеси исходных порошков, г/мин	9,0
Смесь исходных порошков имела состав:	
Титан, масс. %	60
Углерод, азот, масс. %	40

Отбор проб на анализ вели со стенок реактора. Произвели рентгенофазовый, электронно-микроскопический анализ и определение удельной поверхности порошков. Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона хроматографическим методом.

В аргоновой плазме испарение исходных порошков и, как следствие, химическая реакция происходит малоэффективно. Полученный продукт гранулометрически соразмерен исходному порошку. Это подтверждено данными рентгенофазового анализа: основные дифракционные максимумы продукта соответствуют титану и углероду.

Удельная поверхность полученного продукта составила 11 м^3/г, что свидетельствует о высокой степени испарения исходных порошков в азотной плазме. Результаты экспериментов определили выбор основного теплносителя – азотной плазмы.

Гранулометрический состав исходных порошков, как правило, существенно влияет на эффективность плазмохимической переработки. В процессе эксперимента гранулометрический состав исходного порошка титана варьировали в широком диапазоне: от 100 до 300 мкм.

Анализ электронномикроскопических изображений частиц тугоплавких соединений и их микродифракционных картин (рис.) показывает, что искусственно созданные плазмохимическим синтезом нанодисперсные композиции принадлежат к твердым кристаллическим веществам.

Карбид кремния и карбонитрид титана сохранили способность к самоогранке плоскими гранями и представляют собой дискретную трехмерную систему. Способность синтезированных частиц самограняться является следствием кристаллографического внутреннего их строения, благодаря которому атомы частиц располагаются на определенных прямых (потенциальных ребрах) и плоскостях (потенциальных гранях кристаллов). Этому способствовала объемная конденсация плазменного газа после плазмохимического синтеза, позволяющая частицам иметь свободную кристаллизующуюся поверхность.

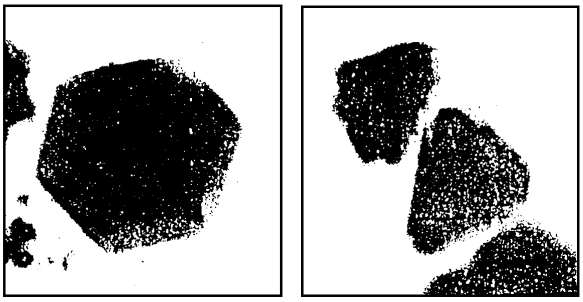

Рис. Электронномикроскопические изображения ультрадисперсных частиц кремния, ×100 000 / Fig. 1. Electron microscope image of ultrafine particles of silicon, ×100 000

Анализ микродифракционных картин от кристаллов карбида кремния позволил установить, что они по своей кристаллической структуре относятся к гексагональной сингонии с параметрами a = 3,08 Å, c = 10,04 Å. Частицы карбида кремния формируются чаще всего в виде шестигранных или тригональных призм малой высоты. В целом можно полагать, что огранка частиц стремится обеспечить максимальный объем при минимальной поверхностной энергии.

Электронномикроскопический анализ частиц тугоплавких композиций Ti(C,N) и их микродифракционные картины показали, что они имеют кубическую решетку с параметром a = 4,25 Å. Это согласуется с данными для TiC (a = 4,319Å) и для TiN (a = 4,244 Å).

Сопоставление измеренного на дифракционных картинах межплоскостного расстояния карбонитрида титана приведено в таблице 1.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния Ti(C,N) / The interplanar spacings Ti (C, N)

№ п/п	d_{HKL}, Å	d_{TiC}, Å	hkl_{TiC}
1	2,45	2,49	111
2	2,16	2,15	200
3	1,53	1,92	220
4	1,31	1,30	311

При погрешности статистических измерений около 1 % колебания измеренного на микродифракционных картинах межплоскостного расстояния составляют 0,01…0,2 Å, что дает основания полагать, что решетка карбонитрида построена на основе карбида титана TiC, а атомы азота, если они присутствуют, находятся в позициях атомов углерода, образуя твердый раствор замещения азота в карбиде титана.

В соответствии с этим частицы карбида формируются в виде кубов, тетрагонов или близких к ним форм, на это указывают конфигурации проекций кристаллов при их ориентации [001], [111], [110].

Получение плазмохимических нанодисперсных порошков, обусловленное высокими скоростями объемной конденсации газоплазменного потока

приводит к нестабильному состоянию нанодисперсных частиц: в наночастицах меньше параметры кристаллической решетки по сравнению с массивными образцами того же состава и наблюдается уменьшение параметров решетки от центра к поверхности частиц вследствие максимального сжатия поверхностного слоя, силами поверхностного натяжения, что вызывает неоднородное распределение компонентов и фаз по радиусу частицы. Кроме того, в нанодисперсных системах с размером частиц менее 10 нм появляются области аморфного образования.

Химический состав нанокомпозиций, используемых в качестве модификаторов, приведен в таблице 2.

Обобщенные результаты кристаллографических и размерно-топологических исследований нанодисперсных композиций приведены в таблице 3.

Таблица 2

Химический состав синтезированных нанодисперсных композиций / The chemical composition of the synthesized nano-dispersed compositions

Формула соединения	Содержание элементов, % масс.				
	Si	C	N	Al	Ti
SiC	60–65	30–32	0,5–1	–	–
AlN	–	–	30–33	60–65	–
TiC	–	18–21	–	–	76–80
TiN	–	–	20–23	–	75–78
Ti(C,N)	–	15–17	19–22	–	60–65

Таблица 3

Кристаллографические и размерно-топологические параметры нанодисперсных композиций / Crystallographic and size-topological parameters nanodispersed compositions

Формула нанодисперсного соединения	Пространственно-геометрическая форма наночастиц	Сингония	Тип фазы	Период решетки, Å		Плотность, кг/м^3	Температура плавления (разложения), ^{o}C	Размерность нм	Удельная поверхность, м^2/г
				a	c				
SiC	гексагональная		внедрения	3,080	10,04	3 220	2 830	55,0	15,5
AlN	гексагональная			–	–	2 350	2 200	45,0	18,0
TiC	кубическая			4,319	–	4 920	3 140	80,0	14,0
TiN	кубическая			4,243	–	5 430	2 950	75,0	11,0
Ti(C, N)	кубическая			4,256	–	4 950	3 120	86,0	14,0

Выводы

1. Переход материала в нанодисперсное состояние при уменьшении размера частиц резко увеличивает адсорбционную и каталитическую активность системы [4], так как значительно возрастает доля поверхности по отношению к общему объему частиц. Резкое увеличение поверхностной энергии при переходе частиц в нанодисперсное состояние и изменение термодинамических условий фазовых равновесий приводит к появлению в них таких явлений, как высокотемпературная сверхпроводимость [5], супермагнитное и аморфное состояние [5; 6], происходят смещения температур фазовых превращений и, наконец, значительно усиливаются адсорбционные и реакционноокислительные процессы.

2. Важнейшей задачей в процессе получения нанодисперсных модификаторов является сохранение чистой поверхности, обеспечивающей большую адсорбционную и каталитическую активность. Только в таком случае введенные в расплав частицы с учетом других требований (кристаллографических, размерно-концентрационных и т. д.) будут играть роль активных центров кристаллизации.

3. Модифицирование расплавов нанокомпозициями позволяет получать более высокие марки материалов, уменьшать металлоемкость изделий, значительно повышать физико-механические свойства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ / REFERENCES

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 426 с.

Gusev A. I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2005, 426 p.

2. Борисенко В. Е. Наноматериалы и нанотехнологии / В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Минск : ИЦ БГУ, 2008. – 375 с.

Borisenko V. Ye., Tolochko N. K. Nanomaterialy i nanotehnologii [Nanomaterial and nanotechnology]. Minsk : IC BGU Publ., 2008, 375 p.

3. Балоян Б. М. Наноматериалы / Б. М. Балоян, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов, А. М. Кротов. – М. : Угреша, 2007. – 386 с.

Baloyan B. M., Kolmakov A. G., Alimov M. I., Nanomaterials [Nanomaterialy]. Moscow, Ugresha, 2007, 386 p.

4. Андриевский Р. А. Наноматериалы : концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Рос. хим. журнал. – 2002. – 5. – С. 50–56.

Andrievskiy R. A. Nanomaterialy : koncepcija i sovremennye problemy [Nanomaterials : concept and modern problems]. Moskow, Russian chemical, 2002, № 5, pp. 50–56.

5. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение, 2003. – 112 с.

Golovin Yu. I. Vvedenie v nanotehnologiju [Introduction to Nanotechnology]. Moscow, Mashinostroenie, 2003, 112 p.

6. Патент РФ № 2069702, МКИ[3] С 22С 35/00. Модификатор для обработки чугуна / В. В. Шатов (РФ), В. Т. Калинин (Украина), В. И. Комляков (РФ). Опубл. 27.11.96. Бюл. № 3. – 5 с.

Shatov V. V., Kalinin V. T., Komlyakov V. I. Modifikator dlja obrabotki chuguna [The modifier for the treatment of iron] / Patent RF № 2069702, C 22C 35/00. Publ. 27.11.96, № 3, 5 p.

7. Патент РФ № 2094472, МКИ С 21 С 1/00. Способ обработки нанодисперсного модификатора для чугуна / Шатов В. В., Калинин В. Т., Комляков В. И. – № 93030977; заявл. 01.03.93, опубл. 27.11.96. Бюл. № 33.

Shatov V. V., Kalinin V. T., Komlyakov V. I. Sposob obrabotki nanodispersnogo modifikatora dlja chuguna [A method of processing modifier for nanosized iron] / Patent RF № 2094472, C 21 C 1/00. Publ. 27.11.96, № 33.

8. Калинин В. Т. Синтез и применение нанодисперсных порошков-модификаторов / В. Т. Калинин, В. А. Федотов // Системні технології. – № 1, 2012. – С. 67–71.

Kalinin V. T. Sintez i primenenie nanodispersnyh poroshkov-modifikatorov [Synthesis and Application of nanopowders modifiers]. System technology, 2012, pp. 76–71.

Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, проф. Е. А. Джуром (Украина); д-ром техн. наук, проф. Д. В. Лаухиным (Украина)

Статья поступила в редколлегию 23.09.2015