

УДК 621.762.

## СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2011 С.А. Оглезнева, М.Н. Порталов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Поступила в редакцию 30.11.2011

Экспериментально разработана технология получения порошков железа и никеля с низким содержанием примесей и средними размерами 20-50 нм. Предложен механизм формирования наночастиц железа при восстановлении гидроксида. Экспериментально определена температура плавления наночастиц железа. Полученные порошки можно будет использовать для создания наноструктурной высокопрочной стали.

Ключевые слова: *порошковая металлургия, нанопорошки, железо, никель, химико-металлургический метод*

На смену технологическим решениям, обеспечивающим прирост прочностных свойств конструкционных материалов за счет разработки сплавов с новым химическим и фазовым составом, в настоящее время пришли технологии целенаправленного формирования микро- и нанокристаллической структуры, такие, как механическое легирование, интенсивная пластическая деформация, применение нанопорошков. Создание наноматериалов конструкционного назначения является перспективным направлением современного материаловедения. Одним из методов получения ультрадисперсной структуры в сталях и сплавах является порошковая металлургия. Приемы порошковой технологии не всегда обеспечивают получение беспористых материалов, однако они более универсальны применительно к изготовлению изделий различного размера и состава [1]. Использование нанопорошков позволит активировать процесс спекания, устранить остаточную пористость, повысить однородность сплавов. Современные методы формования позволяют понизить температуры спекания, препятствуя тем самым росту зерна, что приводит к повышению механических характеристик.

Исследования по созданию конструкционных наноматериалов методами порошковой металлургии, пригодных для широкого практического применения, находятся на начальной стадии развития и требуют использования разнообразных технологий. Разработаны общие подходы, которые являются характерными

для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков: высокая скорость образования центров зарождения частиц, малая скорость роста частиц, наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм, узкий диапазон распределения частиц по размерам, стабильность получения частиц заданного размерного диапазона, воспроизводимость химического и фазового состава частиц, повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения. Существует множество методов получения нанопорошков, таких как химическое осаждение из паровой фазы, физическое осаждение из паровой фазы, высокоэнергетический синтез, осаждение из растворов, разложение нестабильных соединений, восстановительные процессы, распыление состава, механическое измельчение [2]. Для получения нанопорошков был выбран химико-металлургический метод из группы восстановительных процессов, так как он не требует дорогого специального оборудования, позволяет производить восстановление при относительно низких температурах, что обеспечивает химическую чистоту порошков, дисперсность частиц, и еще одним преимуществом метода является гибкость технологического процесса.

**Цель работы:** исследование структуры и получение нанопорошков железа и никеля и кинетики их роста при восстановлении.

Процесс получения нанопорошков железа и никеля включал следующие основные стадии: получение гидроксида из соли ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), осаждение гидроксида железа или никеля из геля раствором щелочи  $\text{NaOH}$ , дегидратация гидроксидов, восстановление гидроксида в атмосфере осушенного водорода при температуре  $450^\circ\text{C}$ . На первой стадии после

*Оглезнева Светлана Аркадьевна, доктор технических наук, профессор кафедры порошкового материаловедения. E-mail: osa@pm.pstu.ac.ru*  
*Порталов Максим Николаевич, магистрант*

приготовления растворов солей металлов в подходящих условиях для осаждения добавляли вещество-осадитель и проводили осаждение порошка гидроксида металла. Условия осаждения регулировали путем изменения pH, температуры, добавления буферных растворов. На второй стадии проводили термическое восстановление в токе водорода до металла. Схема технологии получения металлов химико-металлургическим методом представлена на рис. 1. После осаждения гидроксидов была произведена промывка осадка никеля 1%-ным водным раствором янтарной кислоты в центрифуге с целью разделения раствора на два слоя – кислоты, содержащей ионы  $Cl^-$ , и осадка, свободного от  $Cl^-$ ; для другого способа промывки использовали 1%-ный водный раствор лимонной кислоты и вакуумную фильтрацию осадка. Промытые порошки сушили на воздухе при комнатной температуре, тщательно измельчали и восстанавливали в водороде при температуре  $450^{\circ}C$ .

У полученных нанопорошков металлов исследовали содержание хлора аргентометрическим анализом, фазовый состав методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu, измеряли удельную поверхность методом адсорбции азота на приборе для измерения удельной поверхности Sorbi 4.1 и по ее значению вычисляли средний размер частиц. Пробы порошков исследовали на аналитическом автоэмиссионном растворе электронном микроскопе ULTRA 55/60 Carl Zeiss с разрешением 1 нм. Температуру плавления наночастиц железа определяли в печи СШВЭ в атмосфере водорода. Содержание хлора в полученных нанопорошках никеля после промывки лимонной кислотой было 1%, а после промывки янтарной кислотой в центрифуге – 3%. Аргентометрический анализ железа показал содержание хлора в порошках 1%.

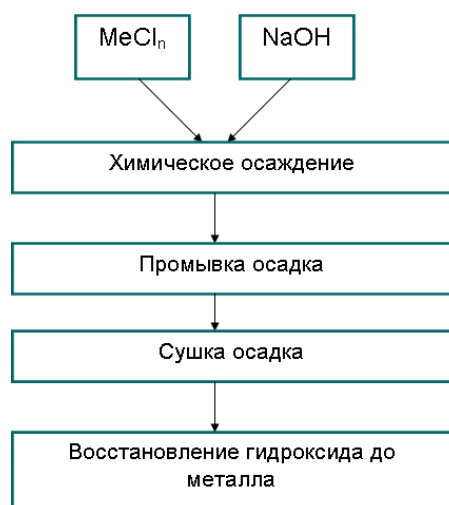


Рис. 1. Схема получения нанодисперсных порошков никеля и железа

Химический и рентгенофазовый анализы восстановленных порошков показали, что в составе порошков никеля – чистый металлический никель, содержание кислорода 0,3%, а в составе порошков железа содержание кислорода было 2,9% и кроме железа обнаружены окислы  $Fe_3O_4$ . Наличие оксидов в восстановленном порошке железа объясняется активностью поверхности нанопорошков к взаимодействию с кислородом воздуха, что ведёт к неизбежному окислению. На рис. 2 и 3 представлены фотографии гидроксида и восстановленного порошка железа, выполненные с помощью электронного микроскопа.

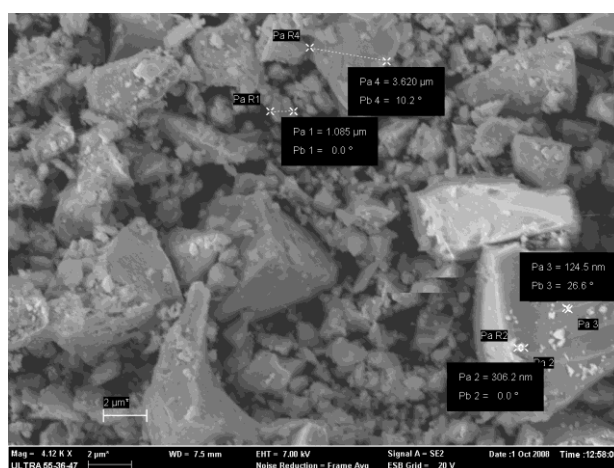


Рис. 2. Порошок FeOOH

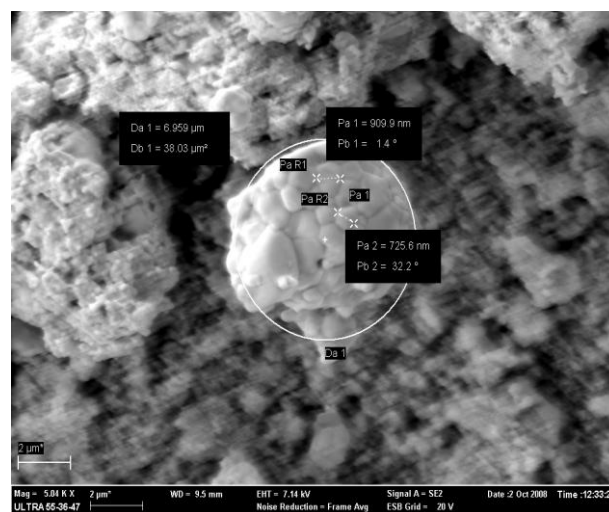


Рис. 3. Порошок, восстановленный из гидроксида FeOOH

На рис. 2 видно, что гидроксид имеет форму многогранников разных размеров. Гранулометрический состав содержит крупную фракцию размерами 1-4 мкм и мелкую фракцию с размером 120-360 нм. Восстановленный порошок имеет сферическую форму с размерами частиц 50-90 нм, объединённых в конгломераты (рис. 3). Размеры истинных частиц, входящих в

конгломераты, рассчитывали по значениям удельных поверхностей – средний размер частиц никеля был 23-40 нм, железа – 32-54 нм. Средние размеры частиц, вычисленные из величины удельной поверхности, имели тенденцию к уменьшению в зависимости от времени выдержки (см. таблицу 1), что может быть связано с гетерогенным ростом частиц – появлением новых центров роста на уже образованных частицах. Предположительно зарождение новых частиц происходит в газовой среде, когда частицы разделены проточным газом водородом, который препятствует их росту. Рост конгломератов происходит за счёт присоединения новых мелких частиц. При увеличении времени восстановления уменьшается концентрация паров железа или никеля и вероятность роста частиц за счёт присоединения новых атомов уменьшается. Доля мелкой фракции с течением времени восстановления увеличивается, и средний размер частиц порошков уменьшается.

**Таблица 1.** Зависимость среднего диаметра частиц железа и никеля от времени восстановления при 450°C

Время восстановления (мин)	Размер частиц железа, нм	Размер частиц никеля, нм
20	54	40
40	53	32
60	44	30
80	32	23

Для вычисления температура плавления нанопорошка воспользовались формулой размерной зависимости температуры плавления  $T_{пл}(r)$  малой частицы Томсона [2]:

$$T_{пл}(r) = T_{пл}(1 - 2\sigma v / Lr) \quad (1)$$

где  $T_{пл}$  и  $L$  – температура и удельная теплота плавления массивного твердого тела,  $v$  – удельный объем,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $r$  – радиус частицы.

Экспериментально определенная температура плавления нанопорошка была ниже табличной и составила 1512°C, что соответствует среднему размеру частиц 80 нм, вычисленному по формуле (1), и согласуется с экспериментальными результатами определения размеров частиц методами адсорбции и электронной микроскопии.

**Выводы:** в результате исследований разработана технология получения порошков металлов железа и никеля с низким содержанием примесей и средними размерами частиц 20-50 нм. Предложен механизм формирования наночастиц железа при восстановлении, на основании которого можно регулировать дисперсность частиц. Экспериментально определена пониженная температура плавления наночастиц железа. Полученные порошки предполагается использовать для дальнейших исследований по созданию наноструктурной высокопрочной стали.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Андреевский, Р.А. Наноструктурные материалы: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений / Р.А. Андреевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. 192 с.
2. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. 365 с.

## NANOPOWDERS OF IRON AND NICKEL SYNTHESIS BY CHEMICAL-METALLURGICAL METHOD

© 2011 S.A. Oglezneva, M.N. Portalov

Perm National Research Polytechnical University

The technology of reception the powders of iron and nickel with low impurity level and the average sizes of 20-50 nanometers is experimentally developed. The formation mechanism of iron nanoparticles at oxyhydroxide restoration is offered. Melting point of iron nanoparticles is experimentally defined. The received powders can be used for creation nanostructiral high-strength steel.

Key words: powder metallurgy, nanopowders, iron, nickel, chemical-metallurgical method