

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ

Описаны методы получения нанопорошков химических соединений и способы определения размеров их частиц.

Ключевые слова: нанопорошки химических соединений, размеры.

С целью повышения физико-механических характеристик изделий, изготавливаемых из различных материалов (сплавы, графитовые изделия, пластмассы и др.), в процессе их получения в последнее время все шире применяются нанопорошки (НП) высокопрочных тугоплавких соединений (нитриды, карбонитриды, карбиды, оксиды, бориды и др.) [1].

В связи с исключительно малыми размерами частиц НП (кристаллические или аморфные образования с размерами частиц, не превышающими 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и их высокой реакционной способностью возникла идея их введения в металлические расплавы в качестве центров кристаллизации с целью измельчения структуры литых изделий. Однако существующие способы введения в металлические расплавы порошкообразных добавок не могут быть приняты при использовании НП вследствие их особых свойств по сравнению с более крупными порошками. Так, частицы НП легко конгломерируются, их окисление начинается при сравнительно низких температурах и, что особенно важно для выполнения роли центров кристаллизации, – они плохо смачиваются жидким металлом. Кроме того, несмотря на высокую плотность (от 1380 кг/м^3 (TaN) до 2510 кг/м^3 (B_4C)), НП легко образуют в воздухе пылевидную взвесь, при определенных условиях самовозгорающуюся, и даже взрывоопасную. Все это делает практически невозможным прямое введение НП в расплавы. В связи с этим был разработан принципиально новый способ их введения в расплав. В результате перебора целого ряда вариантов нами был разработан эффективный способ введения НП в жидкий металл [2], блокирующий перечисленные выше негативные явления – суть способа заключается в прессовании прутков или проволоки (рис. 1) различного диаметра из композиции частицы алюминия (гранулы, крупка и др.) + НП.

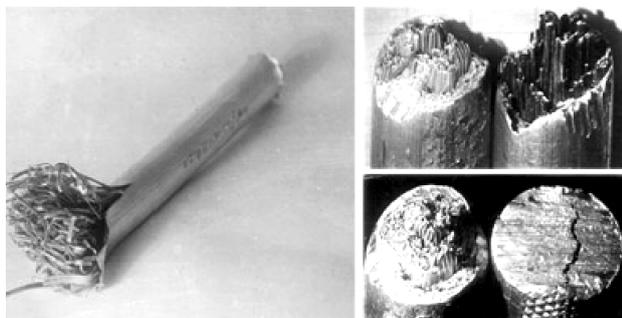


Рис. 1. Пруток, отпрессованный из алюминиевых гранул и НП

Полученные прутки служили носителем модификатора – при их введении в расплав алюминиевая матрица расплавлялась, и частицы НП оказывались в объеме жидкого металла, минуя контакт с атмосферой.

Содержание НП в прутках лежало в пределах 1,5...2,7 масс. %, а количество любого из НП, вводимого в любые исследуемые сплавы, не превышало 0,05 %, а в отдельных случаях – всего до тысячных долей процента. Расход прутка при этом составляет 20...25 кг на 1 т металла.

В данном исследовании были использованы НП, полученные методом плазмохимического синтеза, такие как: оксид алюминия Al_2O_3 ; карбид бора B_4C ; карбид бора B_4C с примесью нитрида бора BN; нитрид бора BN, карбонитрид хрома $\text{Cr}_3\text{C}_{1,6}\text{N}_{0,4}$ с примесью оксида Cr_2O_3 и углерода C; нитрид гафния HfN; диборид гафния HfB₂; гексаборид лантана LaB₆; карбид кремния SiC; нитрид кремния Si₃N₄; нитрид тантала TaN; карбонитрид титана $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$; оксикарбонитрид титана $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{O}_i$; нитрид титана TiN; двуокись титана TiO₂; карбид ванадия VC; карбонитрид ванадия $\text{V}_x\text{C}_y\text{N}_z$; нитрид ванадия $\text{V}_{0,75}\text{N}_{0,25}$ с примесью оксида ванадия V₂O₃; а также такие смеси НП: нитрид алюминия AlN + нитрид титана TiN; нитрид бора BN + карбид бора B₄C; карбид кремния SiC + карбид бора B₄C; карбид кремния SiC с примесью двуокиси кремния SiO₂; карбид кремния SiC с примесью двуокиси кремния SiO₂ и кремния Si. Эти химические соединения относятся к промежуточным фазам (соединения металлов с водородом, углеродом, азотом и бором), характерной особенностью которых является высокая степень устойчивости, неметаллический характер и высокая температура плавления (в области 2273...3273 К). Применялся также оксид алюминия Al₂O₃, полученный электровзрывным способом.

По результатам разработанных нами технологий по применению НП для повышения качества металлоизделий, изготавливаемых разными способами из различных металлов и сплавов, получено 28 авторских свидетельства СССР и патентов РФ на изобретения. Большая часть работ была проведена с целью измельчения структуры и, как результат, повышения уровня механических свойств изделий из алюминиевых литейных сплавов (фасонное литье и жидкая штамповка) и чугуна (фасонное литье), алюминия и деформируемых алюминиевых сплавов при литье слитков полунепрерывным способом. Кроме того, получены положительные результаты при сварке объемной конструкции транспортного средства из листов

сплава АМг6 сварочными электродами, содержащими в объеме НП. При этом повысились механические свойства сварного шва.

При введении НП в алюминий при литье крупногабаритных слитков сечением 430×1560 мм полунепрерывным способом предотвращается образование трещин на их гранях, а в результате введения НП в алюминиевые деформируемые сплавы при литье полунепрерывным способом слитков $\varnothing 190$ мм из сплава Д16; $\varnothing 300$ мм, 420 мм и 500 мм из сплава АМг6 и $\varnothing 480$ мм из сплава Д1 происходит измельчение зерна в диапазоне 1,7...20,0 раз, что приводит к росту механических свойств отпрессованных из них профилей различного сечения и размеров по сравнению с профилями из слитков, отлитых по обычной технологии. Так, σ_b повышается на 2,5...5,0 %, $\sigma_{0,2}$ – на 2,0...8,9 %, δ – на 11,8...31,0 %.

В результате введения НП в алюминиевые литейные сплавы АК12, АК9ч, АК7ч, АК7Ц9, АМ5, АК7 и др. измельчается макро- и микроструктура отливок, получаемых разными способами (литье в земляные и металлические формы, жидкая штамповка и др.), что приводит к повышению σ_b на 2,5...19,3 % и δ – в 1,5...7,3 раза.

В результате введения НП в серый чугун СЧ15 уменьшается глубина отбела с 18 мм (при стандартной технологии подготовки расплава к литью) до 1 мм, а также в 1,6 раза измельчается эвтектическое зерно (количество зерен на площади шлифа в 1 см^2 увеличивается с 38 до 61), что приводит к повышению σ_b на 19,5 % (с 174 до 208 МПа); введение НП в износостойкий высокохромистый чугун ИСЦ (порядка 20,0 % Cr) приводит к росту твердости HR_c по сравнению с обработкой расплава стандартным модификатором на 9,8 % (с 61,5 до 67,5 ед. HR_c), при этом износ отливок уменьшается на 32,5 %; введение НП в специальный износостойкий чугун СЧС-1С (1,6...1,9 % Si; 0,7...1,0 % Mn; 0,35...0,5 % Cr; 0,53...0,9 % Ni; 2,5...3,2 % C; ост. – Fe) повышает σ_b в среднем на 13,5 % (с 203...229 до 225...280 МПа), а в результате введения НП в высокохромистый чугун ИЧХ-12М (14,0...15,0 % Cr; 2,75 % C; ост. – Fe), легированный комплексом Ni–V–Ti–Mo, повышается HR_c отлитых из него лопаток дробеменного аппарата на 8,13 % (с 61,5 до 66,5 ед. HR_c) по сравнению со стандартной технологией подготовки расплава к литью, а их ресурс эксплуатации увеличился на 15...20 %.

В результате введения НП в композицию, применяющуюся для формирования в процессе литья на поверхности отливок из стали 35Л износостойкого легированного слоя, его HR_c повышается на 36,9 % (с 32,5 до 44,5 ед. HR_c) по сравнению с нелегированной сталью, а относительная износостойкость (износостойкость стали 35Л принята за единицу) возрастает на 45,8 %. Разработанная технология была использована:

– при литье из стали 35Л кернов колодецевого крапа (длина 235 мм, диаметр рабочей части 140 мм, масса 10 кг) взамен применения сложнелегированного сплава 20Х25Н10ТСЛ с последующей наплавкой электродом из сплава Э-70Х3СМТ. Срок службы кернов, отлитых с применением НП, составил 25 ч., а изготовленных по стандартной технологии – 16 ч;

– при литье из стали 35Л бил (габариты $40 \times 124 \times 160$ мм, масса 14,3 кг) углеразмольных агрегатов с получением HR_c поверхностного слоя в интервале 48...50 ед. и увеличением срока службы в 1,5 раза по сравнению с билами, отлитыми по стандартной технологии.

Существует свыше 20 способов получения НП [3] и их условно можно разбить на четыре группы:

– путем химических реакций в растворе или газовой фазе получают молекулярные кластеры;

– конденсацией в газовой фазе путем первона- чального испарения получают газофазные кластеры;

– в результате протекания твердотельных химических реакций или имплантации ионов возникают твердотельные кластеры;

– путем нуклеации из растворов и расплавов или путем золь-гель превращений получают коллоидные кластеры.

Процессы, в результате которых происходит формирование наноструктур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур [4]. Характеристики получаемого продукта – гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах.

В настоящее время сотни организаций в нашей стране и за рубежом производят НП различного химического состава, но их применение не всегда дает желаемые результаты, что связано во многих случаях с незнанием истинных размеров частиц НП, определение которых представляет собой достаточно сложную проблему.

В наших исследованиях неоднократно возникали ситуации, когда при применении одного и того же НП, но произведенного разными предприятиями, имели место отличающиеся свойства конечных продуктов. По-видимому, это связано с использованием партий НП с отличающимися размерами частиц, что, в свою очередь, может быть связано как с технологиями их производства, так и с применением различных методов определения их размеров.

В табл. 1 приведены применяющиеся в настоящее время методы определения размеров наночастиц. При этом из табл. 2 [5] видно, насколько могут отличаться размеры частиц железа, определяемые разными способами.

Методы определения размеров наночастиц

Методы анализа	Явления или процессы, лежащие в основе данного метода
Электронная микроскопия	Анализ образца с помощью пучка ускоренных электронов
Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивание образца пучком электронов с определением размера и внутренней структуры частиц
Сканирующая (растровая) электронная микроскопия	Сканирование поверхности образца пучком электронов с одновременной регистрацией вторичных электронов и получение объемного изображения
Сканирующая зондовая микроскопия	Анализ с помощью зонда рельефа поверхности образца
Сканирующая туннельная микроскопия	Анализ рельефа токопроводящих поверхностей путем фиксирования величины туннельного тока, возникающего между острием зонда и поверхностью образца
Атомно-силовая микроскопия	Анализ рельефа и механических свойств поверхностей путем фиксирования величины Ван-дер-Ваальсовых сил, возникающих между острием зонда и поверхностью образца
Светорассеяние (метод статистического рассеяния света)	Определение размера частиц по интенсивности рассеянного света
Фотонная корреляционная спектроскопия (метод динамического рассеяния света)	Определение размера частиц по коэффициенту диффузии, определяемого путем интенсивности и частотных характеристик рассеянного света
Малоугловое рассеяние (рентгеновских лучей и нейтронов)	Оценка размера частиц по угловой зависимости интенсивности диффузного рассеяния (в области малых углов)
Дифракционные методы (рентгено-электроно-нейронография)	Дифракция излучения на кристаллической решетке образца с получением дифрактограммы и оценка размеров кристаллов по величине уширения дифракционных максимумов
Седиментация	Определения размера частиц по скорости их оседания
Адсорбционный метод (БЭТ)	Определение удельной поверхности (размера частиц) образца путем измерения величины низкотемпературной адсорбции инертных газов (азота)

Таблица 2

Результаты определения размера частиц Fe, полученных различными методами

Методы анализа	Размер частиц, нм
Сканирующая электронная микроскопия	50–80
Просвечивающая электронная микроскопия	300–1 000
Рентгенография	20
Малоугловое рассеяние нейтронов: нейтронография	24–64
Низкотемпературная адсорбция (БЭТ)	60
Статическое светорассеяние	500–8000
Динамическое светорассеяние	70

«Простейшим» способом определения размеров частиц НП является их изучение с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Но, например, по приведенной фотографии (рис. 2) НП нитрида титана TiN, произведенного фирмой NaBond Technologies Co., Ltd, HONG KONG [6], не представляется возможным классифицировать данный порошок, хотя в целом размеры его частиц не превышают 100 нм. Кроме того, частицы НП склонны к образованию конгломератов.

Подобные данные приведены в работе [7] (рис. 3).

Полное представление о дисперсности порошков дает знание совокупности таких характеристик, как размеры частиц, их полная удельная поверхность и морфология. Существует множество методов определения размера частиц, использующих различные физические принципы, такие, например, как лазерная дифракция светового потока на частицах, седиментация части по весу в дисперсионной среде. Существ-

венное дополнение в исследование размера, геометрии и морфологии частиц дает метод определения их удельной поверхности, а также сканирующая электронная микроскопия [8].

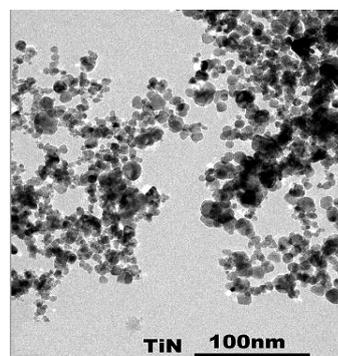


Рис. 2. Нанопорошок нитрида титана TiN, произведенный фирмой NaBond Technologies (Co., Ltd, HONG KONG)

При этом не всегда различные по принципам исследования методы дают сходные результаты, что и было показано в работе [8] при оценке ультратонкого порошка вольфрама указанными выше методами. Сложность определения размеров частиц порошков заключается еще и в том, что они склонны к агломерации [8].

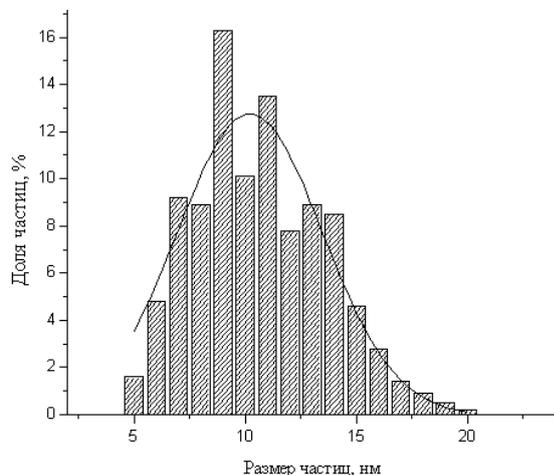


Рис. 3. Гистограмма распределения по размерам наночастиц серебра

Применяются и другие методы определения размеров частиц нанопорошков, но как показал их анализ, ни один из них не дает точные размеры частиц НП.

Неудивительно, что в недавней работе [9], авторы которой десятки лет работают с нанопорошками, посвященной проблеме аттестации нанопорошков, отмечается, что «для объективной оценки свойств и характеристик нанопорошков... необходима разработка комплекса методов анализа».

Однако, исходя из полученных нами результатов применения свыше 20-ти видов НП химических со-

единений с целью повышения характеристик металлоизделий, наилучшие результаты дают НП с высокими значениями их удельной поверхности – это НП, размеры частиц которых имеют максимально малые размеры, что и требуется для того, чтобы они выполняли роль центров кристаллизации.

Библиографические ссылки

1. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза / М. Ф. Жуков [и др.]. Новосибирск : Наука : Сиб. отд-ние РАН, 1999.
2. Крушенко Г. Г., Фильков М. Н. Модифицирование алюминиевых сплавов нанопорошками // Нанотехника. 2007. № 4. С. 58–64.
3. Суздальев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006.
4. Новые материалы. Коллектив авторов / под науч. ред. Ю. С. Карабасова. М. : МИСиС. 2002.
5. Kecskes L. J., Woodman R. H., Trevino S. F. Characterization of a nanosized iron powder by comparative methods // Kona. 2003. № 21. P. 143–149.
6. NaBond Technologies Co. [Electronic resource]. URL: http://www.nabond.com/TiN_nanopowder.html.
7. Стабильные наночастицы серебра в водных дисперсиях, полученных из мицеллярных растворов / Е. М. Егорова [и др.] // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1620–1625.
8. Пименова Н. В. Порошки вольфрама, полученные различными способами // Технология металлов. 2011. № 2. С. 25–27.
9. Ильин А. П., Коршунов А. В., Толбанова Л. О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Изв. Том. политех. ун-та. 2009. Т. 314. № 3. С. 35–40.

G. G. Krushenko, S. N. Reshetnikova

DETECTING SIZES OF OF CHEMICAL COMPOUNDS NANOPARTICLES

The methods of obtaining nanopowders of chemical compounds, the ways of detection the sizes of nanopowders particles and its use for increase of metal production properties are described in the article.

Keywords: nanopowders of chemical compounds.

© Крушенко Г. Г., Решетникова С. Н., 2011