

Ильина Елена Александровна



Магниетермическое получение и изучение физико-химических свойств
нанопорошка гафния

Специальность 05.16.09 - материаловедение (металлургия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена на кафедре Высокотемпературных процессов материалов и алмазов
Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель:

кандидат технических наук, с.н.с.

Дзидзигури Элла Леонтьевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Тарасов Вадим Петрович

доктор физико-математических наук, профессор
Арсентьева Ирина Петровна

Ведущая организация:

Московский государственный университет
тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «22» декабря 2011 г. в 16 часов (аудитория Б-607) на заседании диссертационного совета Д 212.132.03 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Адрес института: 119049, Москва, Ленинский проспект, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «18» ноября 2011 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 212.132.03

доктор физико-математических наук,

профессор



Я.М. Муковский

Актуальность работы.

Большинство редких металлов, ранее почти не имевших практического применения из-за своей дороговизны и крайней сложности производства, нашли свое скромное, но значимое место на мировом рынке, благодаря развитию новых технологий химической и аэрокосмической промышленности, атомной энергетики, полупроводниковой индустрии и др. В частности, одним из таких металлов стал гафний, до конца XX века считавшийся не более чем побочным продуктом при добыче циркония. Отраслью, где гафний был оценен по достоинству, стала, в первую очередь, атомная энергетика.

В настоящее время в ОАО «Чепецкий механический завод» внедрена экстракционная технология получения ядерночистого циркония с содержанием гафния не более 0,01 %. В результате работы экстракционного участка образуется загрязненный различными примесями оксид гафния, содержащий около 20 % основного вещества. Данный продукт до настоящего времени не находил своего применения и складировался на хвостохранилище ОАО «ЧМЗ». Количество сбрасываемого гафния составляет 8-10 т/год. Кроме того, в период многолетней эксплуатации циркониевого производства на ОАО «ЧМЗ» накоплено около 200 тонн гафния в виде (6-12) % гидроксофторидных отходов, которые являются перспективным сырьем для его производства.

Возникла необходимость разработки высокоэффективных технологических схем получения гафния из полупродуктов и отходов циркониевого производства.

Таким образом, становится актуальной разработка такого способа создания нанопорошков, который обеспечил бы получение нанопорошка гафния в промышленном масштабе с одновременным получением высоких технико-экономических показателей процессов, снижением сброса ценных компонентов в окружающую среду и позволил бы в ходе изготовления регулировать свойства конечных материалов. В частности управление гранулометрическим составом и дисперсностью относится к наиболее сложным задачам получения порошков.

Исследования, составляющие основу настоящей диссертации, были выполнены в рамках Федеральной целевой программы "Национальная технологическая база" по теме "Разработка технологии получения наноструктурированных металлических порошков гафния и тантала методом восстановления хлоридов металлов в расплаве солей" (Договор 285/940-3/3-25 от 28 февраля 2008 г.)

Цель работы.

Разработка параметров получения нанопорошков гафния с заданными физико-химическими свойствами методом магнитермического восстановления тетрахлорида гафния в расплаве солей.

Научная новизна.

1. Установлена и научно обоснована совокупность физико-химических процессов и реакций, определяющих получение нанопорошков гафния с заданными свойствами методом магнитермического восстановления тетрахлорида гафния в расплаве солей.
2. Экспериментально установлено влияние природы расплава, расхода металла-восстановителя, температурно-временных режимов, содержания гафния в исходной шихте на технологические показатели процесса получения нанопорошков с заданными характеристиками, разработаны оптимальные условия проведения процесса.
3. Определены морфология, дисперсность, структура, элементный и фазовый состав полученных нанопорошков. Выявлено образование в нанопорошках гафния трех видов агрегатов.
4. Изучены формы присутствия кислорода в нанопорошках гафния с целью контроля качества полученного материала и оптимизации технологических процессов его производства.

Практическая значимость.

На основании полученных результатов разработана схема получения нанопорошка гафния в количествах от мелких партий (5-20 г) до более крупных (100-200 г). Получены укрупненные партии нанопорошков гафния со свойствами, соответствующими заданным.

Апробация работы.

По материалам работы опубликованы три статьи в реферируемых журналах. Одна статья находится в печати. Результаты работ были представлены на; VIII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Белгород, 10-14 ноября 2008), Всероссийской конференции НаноИж «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии». (Ижевск, 8 - 10 апреля 2009), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы» (Москва, МГОУ, 2009), 5 Ставеровских чтениях «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (Красноярск, 15 – 16 октября 2009), Второй научно-технической конференции молодых учёных и специалистов «Геология, поиск и комплексная оценка твёрдых полезных ископаемых» (Москва, ФГУП «ВИМС», 20-21 октября 2009), Научной сессии МИФИ-2010 (Москва, МИФИ, 25-31 января 2010), Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ижевск 22 - 26 ноября, 2010).

Объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и списка литературы из 84 наименований. Работа изложена на 114 страницах машинописного текста и содержит 22 таблицы и 25 рисунков.

Основное содержание работы.

В первой главе рассмотрены свойства металлического гафния, методы разделения гафния и циркония, поскольку гафний всегда концентрируется в цирконийсодержащих минералах, а так же специфика металлургии циркония и гафния. Проанализированы существующие методы получения

гафния и его соединений, особое внимание уделено методам металлотермического восстановления. Рассмотрены области применения данного металла и его соединений.

Анализ литературных данных выявил актуальность получения и изучения влияния условий получения нанопорошка гафния на его характеристики. Информация, представленная в литературных источниках, недостаточно полна, с точки зрения, возможности регулирования свойств продукта на стадиях получения. В литературе отсутствуют работы по получению нанопорошка гафния, а также наблюдается недостаток информации о структуре получаемых материалов и механизмах их формирования.

В связи с этим актуальными задачами являются:

1. Разработать схему получения порошка гафния из отходов циркониевого производства.
2. Исследовать влияние условий получения на химический и фазовый составы, дисперсность и морфологию продукта для установления возможности регулирования его свойств в ходе получения.
3. Установить оптимальные параметры магниетермического восстановления тетрахлорида гафния в расплаве солей с целью получения нанопорошков гафния.
4. Разработать принципиальную схему получения укрупненных партий нанопорошка гафния с заданными свойствами.

Во второй главе представлены сведения об исходных материалах и методах исследования полученных нанопорошков гафния.

Исходным соединением для магниетермического получения гафния являлся тетрахлорид гафния. Тетрахлорид гафния был получен во ФГУП «ВНИИХТ» хлорированием оксида гафния - продукта экстракционной переработки циркона в ОАО ЧМЗ.

Магний марки «ч» в виде стружки являлся металлом восстановителем. В качестве среды для восстановления использовали соль хлорида калия марки «ч». Процесс восстановления проводили в атмосфере аргона с объемной долей аргона не менее 99,998 %.

Химический состав полученных нанопорошков гафния исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа на сканирующем (последовательном) спектрометре MagiX-Pro («Philips», Голландия) с программной реализацией количественной оценки состава пробы и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на атомно-эмиссионном с индуктивно-связанной плазмой спектрометре (эшелле-спектрометр) «Optima 4300» («Perkin-Elmer», США), который позволяет проводить определение в жидких пробах более 60 элементов с чувствительностью на уровне 10^{-9} массовых долей. Химический анализ на содержание кислорода был проведен методом восстановительного плавления в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа (гелия) на анализаторе ТС-600 фирмы «Лесо» с относительной погрешностью определения 0,5 %. Исследование образцов на наличие растворенных газов проводили на высоковакуумных ($5 \cdot 10^{-7}$ Па) термовесах. Чувствительность

весов составляет 10^{-5} - 10^{-7} г при массе образца 2 г. Определение радионуклидного состава и удельной активности гамма-излучающих радионуклидов в полученных образцах провели на полупроводниковом гамма-спектрометре «Ortec-65195-P/DSPecPlus». Измерение величины удельной поверхности исходных и порошков после отмывки от магния осуществляли на анализаторе удельной поверхности и пористости “NOVA 2200E” (фирма Quantachrome, США) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота с точность до 10 %. Морфологию исследуемых материалов изучали с помощью электронной микроскопии высокого разрешения на приборе EM-430 ST (Philips, Голландия) и растровой микроскопии (РЭМ) на приборе “Camscan”. Исследование фазового состава, структуры и дисперсности проводились на рентгеновском дифрактометре «Rigaku» при комнатной температуре на излучении Fe–K α . Распределение частиц по размерам для исследуемого порошка гафния были получены с помощью расчетов на ЭВМ, основанные на методике Селиванова–Смыслова.

В третьей главе приведены данные о разработке схемы получения нанопорошка гафния из отходов циркониевого производства методом магниетермического восстановления тетрахлорида гафния в расплаве солей.

Технология получения металлического порошка гафния включила следующие операции: приготовление расплава K_2HfCl_6 -KCl из хлоридов $HfCl_4$ и KCl; магниетермическое восстановление хлорида гафния в расплаве K_2HfCl_4 -KCl; кислотную обработку конечного материала с целью отделения полученного металлического нанопорошка гафния от продуктов реакции.

Схему получения нанопорошка гафния разрабатывали с учётом необходимости достижения максимальной дисперсности продукта. Для этого процесс решено проводить в жидкой фазе при низких для металлического гафния температурах – 700-800 °C, при интенсивном перемешивании реакционной среды. Достижению нанометровых размеров должны способствовать также минимизация времени нахождения нанопорошка в жидкой ванне, содержания гафния в исходной смеси и оптимизация количества используемого металла-восстановителя.

Проведены расчеты термодинамических свойств реакции получения металлического гафния методом магниетермического восстановления тетрахлорида металла в расплаве солей (рисунок 1).

Для получения металлических порошков гафния создали лабораторную установку, включающую в себя печь для магниетермического восстановления гафния в расплаве солей, реактор для отмывки металлических порошков гафния от хлоридов калия и магния, сушильный шкаф для сушки порошков.

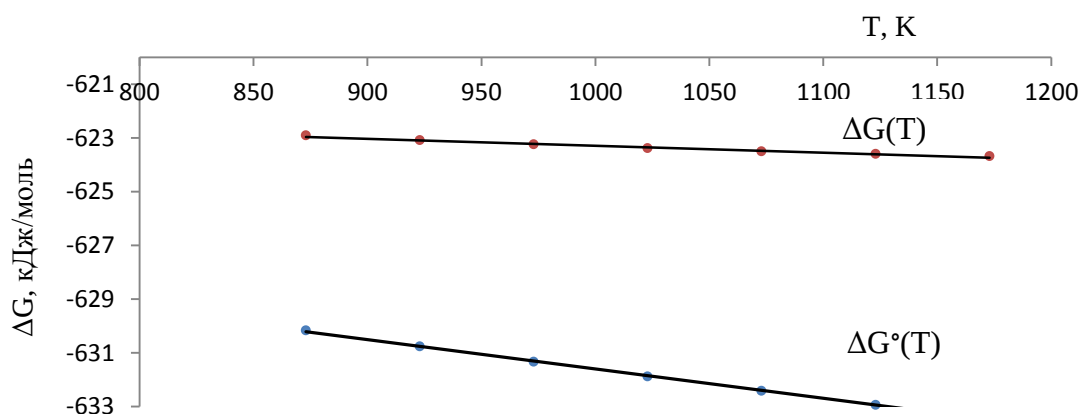


Рисунок 1 – Температурная зависимость энергии Гиббса и стандартной энергии Гиббса реакции получения металлического гафния методом магнитермического восстановления тетрахлорида металла в расплаве солей.

С целью определения оптимальных режимов получения нанопорошка гафния, обеспечивающих содержание гафния в конечном продукте не менее 95 % и высокую дисперсность порошка, варьировали температуру, время, расход восстановителя и содержание гафния в исходной шихте. Режимы получения представлены в таблице 1. Каждый полученный образец имеет свой идентификационный номер Hf-X_(A;B;C;D), где X обозначает номер плавки; A – массовую долю гафния в исходной шихте в %; B – температуру проведения процесса восстановления в °C; C – время изотермической выдержки в минутах; D – расход металла – восстановителя в стехиометрическом соотношении. Все образцы получали в атмосфере аргона, за исключением образца Hf-12 (O₂)_(10;800;20;120).

Таблица 1 – Исходные образцы и условия восстановления

№ образца	Условия восстановления		Расход Mg в стехиометрическом соотношении, %	Содержание Hf в исходной шихте, %	Объемная доля фазы Hf в конечном продукте, %
	Температура, °C	Время, мин			
1	2	3	4	5	6
Hf-14 _(10;700;30;80)	700	30	80	10	46
Hf-10 _(10;700;30;90)	700	30	90	10	66
Hf-11 _(10;700;30;100)	700	30	100	10	90
Hf-12 _(10;700;30;110)	700	30	110	10	94
Hf-13 _(10;700;30;120)	700	30	120	10	95

1	2	3	4	5	6
Hf-7 _(10;700;5;140)	700	5	140	10	40
Hf-2 _(10;700;150;140)	700	15	140	10	81
Hf-15 _(10;700;30;140)	700	30	140	10	96
Hf-98 _(10;700;60;140)	700	60	140	10	38
Hf-1 _(10;700;5;120)	700	5	120	10	10
Hf-3 _(10;700;15;120)	700	15	120	10	59
Hf-13 _(10;700;30;120)	700	30	120	10	95
Hf-145 _(10;750;30;140)	750	30	140	10	100
Hf-6 _(10;750;30;120)	750	30	120	10	88
Hf-137 _(10;750;15;120)	750	15	120	10	92
Hf-13 _(10;700;30;120)	700	30	120	10	95
Hf-9 _(7,5;700;30;120)	700	30	120	7,5	85
Hf-4 _(5;700;30;120)	700	30	120	5	62
Hf-5 _(2,5;700;30;120)	700	30	120	2,5	55
Hf-133 _(10;650;90;120)	650	90	120	10	81
Hf-8 _(5;800;30;120)	800	30	120	5	100
Hf-141 _(10;800;60;120)	800	60	120	10	83
Hf-6 (Ar) _(10;800;20;120)	800	20	120	10	100
Hf-12 (O ₂) _(10;800;20;120)	800	20	120	10	82

Количество металла-восстановителя изменяли в стехиометрическом соотношении от 80 до 140 % при постоянных значениях температуры 700°C и времени 30 минут. При повышении расхода магния от 80 до 100 % наблюдается увеличение количества металлической фазы и уменьшение содержания оксидной от 54 до 10 %, что обусловлено ростом степени восстановления хлорида гафния и, соответственно, уменьшением содержания низших хлоридов гафния – источников оксидов при водной промывке порошка. Однако при дальнейшем увеличении расхода магния от 100 до 120 % содержание фазы оксида остается практически постоянным: от 5 до 10 %. Данный факт свидетельствует о том, что источником остаточных оксидов в этом случае являются продукты вторичного окисления металлического гафния. Количество гафния в конечном продукте при расходе магния в 140 %, температуре процесса 700 и 750 °C и времени выдержки 15 и 30 минут, соответственно, практически не отличается от количества металлической фазы в образцах, полученных при 120 % расходе магния в тех же условиях. При расходе магния, равном 120 %, достигаются наиболее высокие и стабильные технологические показатели содержания металлического гафния в конечном продукте. Таким образом, показано, что дальнейшее

увеличение расхода восстановителя более 120 % не приводит к улучшению технологических показателей. Поэтому расход магния, равный 120 %, был принят оптимальным.

Изменение времени проведения процесса восстановления показало, что происходит уменьшение доли металлической фазы при увеличении времени восстановления для образцов с 10 % содержанием гафния в исходной смеси. Это можно объяснить длительным контактом гафнийсодержащего расплава с атмосферой аргона, приводящее к окислению гафния. То есть, увеличение времени с 15 до 60 минут становится технологически неоправданным и даже вредным.

Повышение температуры ускоряет реакцию восстановления гафния. При повышении температуры от 700 до 750-820 °С достижение максимально высокого содержания гафния в конечном продукте, приблизительно 92 %, становится возможным в течение 15 мин, что обусловлено ускорением реакции восстановления гафния с повышением температуры. С другой стороны, увеличение времени до 60 мин при температуре 750-820°С приводит к резкому росту степени окисления гафния и, как следствие, к значительному уменьшению содержания металлической фазы до 83 %.

Из полученных результатов следует, что оптимальным температурно-временным режимом восстановления гафния является температура 700°С и время 30 мин или температура 750-800 °С и время 15 мин, обеспечивающие наибольший выход металлического гафния.

Увеличение содержания гафния в исходном расплаве от 2,5 до 5 % приводит к росту количества металлической фазы в конечном продукте, что свидетельствует о снижении степени окисления гафния при увеличении его содержания в исходном расплаве. Это возможно только в том случае, если окисление гафния в расплаве осуществляется за счет кислорода, присутствующего в аргоне, объем которого во всех опытах постоянен. Таким образом, при пропускании над расплавами одинаковых объемов аргона степень окисления гафния минимальна в тех опытах, в которых количество гафния максимально.

Из вышеизложенного следует важный практический вывод: для уменьшения окисления металлических порошков необходимо увеличить соотношение $Me:Ar$ в реакционной системе, например, путем увеличения содержания металла в расплаве или путем уменьшения потока аргона. Уменьшение содержания гафния в исходном расплаве приводит к снижению содержания гафния в конечном продукте и снижению чистоты металлического порошка. В наших экспериментах оптимальными принято считать расплав, содержащий 10 % Hf.

Таким образом, в результате проведенных работ была разработана технологическая схема магниетермического получения нанопорошков гафния, создана лабораторная установка и установлены оптимальные режимы получения металлического порошка гафния, обеспечивающие содержание гафния в конечном продукте не менее 95 %.

В четвертой главе работы рассматривается влияние параметров магнитотермического восстановления тетрахлорида гафния в расплаве солей на химический и фазовый составы, дисперсность и морфологию полученных нанопорошков гафния.

Во всех полученных образцах контролировали размерные характеристики порошков: средние размеры частиц и ОКР, распределение ОКР по размерам в металлической фазе.

В результате рентгенофазового анализа установлено, что нанопорошки содержат различное количество металлической и оксидной фазы. Однако, получены также образцы нанопорошка гафния Hf-8 (5;820;30;120), Hf-145 (10;750;30;140), Hf-6 (Ar) (10;800;20;120) в которых оксидная фаза рентгенографически не обнаруживается.

Результаты количественного фазового анализа ряда изученных нанопорошков представлены в таблице 2. Как видно из полученных данных, при варьировании условий получения материала можно управлять количественным фазовым составом конечного продукта с целью создания металл-оксидного материала.

Таблица 2 – Результаты количественного фазового анализа полученных порошков

№ п/п	№ образца	Объемная доля фазы в конечном продукте, %		№ п/п	№ образца	Объемная доля фазы в конечном продукте, %	
		Hf	HfO ₂			Hf	HfO ₂
1	Hf-145 (10;750;30;140)	100	-	12	Hf-12 (O ₂) (10;800;20;120)	82	18
2	Hf-6 (Ar) (10;800;20;120)	100	-	13	Hf-133 (10;650;90;120)	81	19
3	Hf-8 (5;800;30;120)	100	-	14	Hf-2 (10;700;15;140)	81	19
4	Hf-15 (10;700;30;120)	96	4	15	Hf-10 (10;700;30;90)	66	34
5	Hf-13 (10;700;30;120)	95	8	16	Hf-4 (5;700;30;120)	62	38
6	Hf-12 (10;700;30;110)	94	5	17	Hf-3 (10;700;15;120)	59	41
7	Hf-137 (10;750;15;120)	92	8	18	Hf-5 (2,5;700;30;120)	55	45
8	Hf-11 (10;700;30;100)	90	10	19	Hf-14 (10;700;30;80)	46	54
9	Hf-6 (10;750;30;120)	88	12	20	Hf-7 (10;700;5;140)	40	60
10	Hf-9 (7,5;700;30;120)	85	15	21	Hf-98 (10;700;60;140)	38	62
11	Hf-141 (10;820;60;120)	83	17	22	Hf-1 (10;700;5;120)	10	90

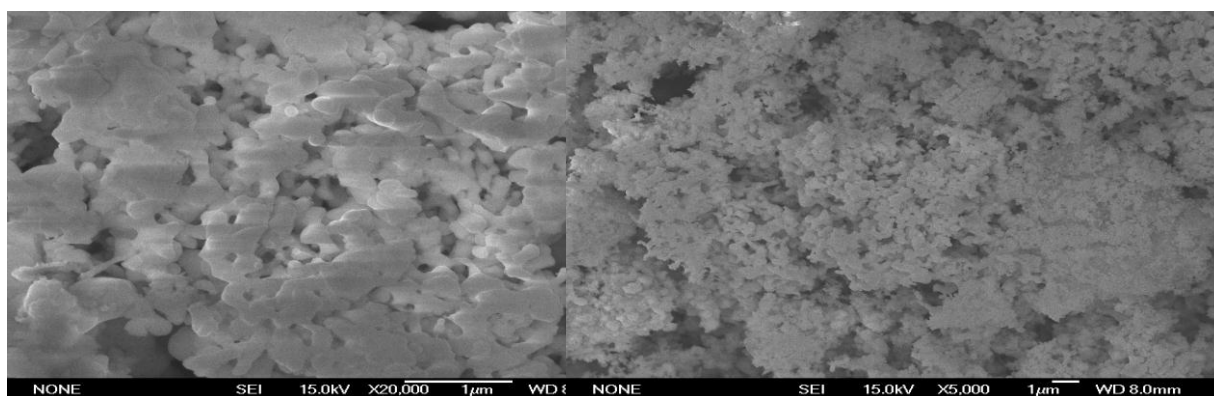
В результате электронно-микроскопических исследований установили, что в ходе эксперимента были получены наноразмерные порошки гафния, форма частиц которых близка к сферической. Как показали исследования РЭМ-изображения нанопорошков гафния (рисунок 2), материал состоит из частиц двух фракций: мелкой с размером 10-20 нм и крупной с размером около 100 нм. Во всех порошках, полученных при различных условиях, частицы объединяются с

образованием пространственной пористой структуры, в которой каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками.

Более детально размеры и морфология мелкой фракции были изучены с помощью ПЭМ (рисунок 3). Как видно из рисунка, размер многих частиц меньше 10 нм, они имеют огранку и собраны в крупные агрегаты. Из этих данных следует, что, по крайней мере, часть из морфологических единиц, которые на РЭМ-изображениях выглядят как крупные частицы, на самом деле являются агрегатами, состоящими из мелких частиц. Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе высокого разрешения, представлены на рисунке 4. Результаты данных экспериментов показывают, что в порошках присутствуют частицы размером 10-20 нм (рисунок 4 а), в которых отсутствуют внутренние границы раздела. Форма этих частиц близка к сферической, но частицы имеют огранку. На поверхности частиц присутствует оксидная плёнка толщиной примерно 1-2 нм. Крупные частицы наноструктурированы (рисунок 4, б), размер зёрен в них составляет 10-20 нм, что соответствует величине частиц мелкой фракции.

Установлено, что в результате получения образуются частицы металлического гафния размером 10-20 нм. Часть из них коагулирует, образуя более крупные частицы. При этом границы зёрен сохраняются в пределах первоначальных размеров частиц. Другая часть мелких частиц в результате протекания начального этапа спекания образует агрегаты, содержащие межчастичные поры. И третья часть частиц с размером 10-20 нм, образовавшаяся, возможно, в последнюю очередь, остаётся в виде мелкой фракции в конечном материале. Укрупнения размеров мелких частиц во всех этих процессах не наблюдается, что можно объяснить низкой температурой проведения процесса по сравнению с температурой плавления металлического гафния.

Таким образом, в полученных порошках присутствует три вида агрегатов. Это агрегаты, состоящие из слабосвязанных частиц; агрегаты, состоящие из частиц, соединённых друг с другом контактными перешейками и беспористые агломераты, состоящие из частиц, имеющие друг с другом сплошные границы раздела.



а

б

Рисунок 2 - Микрофотографии образца нанопорошка гафния, полученного при различных условиях.

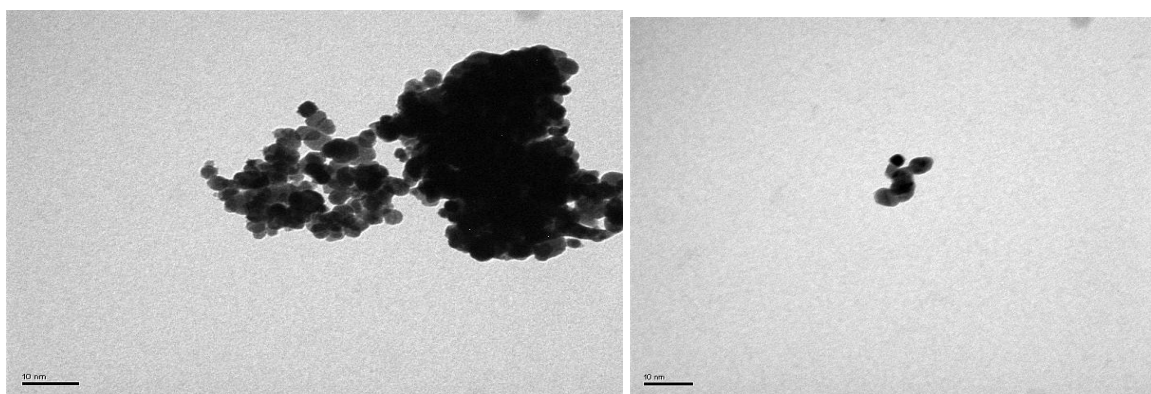


Рисунок 3 - ПЭМ-изображения мелкой фракции нанопорошков гафния

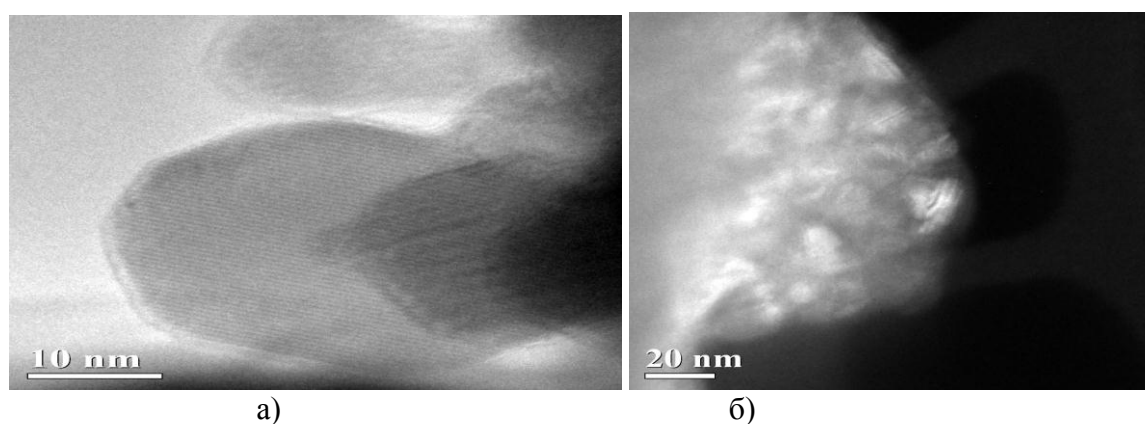


Рисунок 4 - Микрофотографии нанопорошков гафния, полученные на электронном микроскопе высокого разрешения: а) – мелкая фракция; б) – крупная фракция.

Расчет распределения ОКР по размерам показывает, что образцам Hf-2_(10;700;15;140), Hf-98_(10;700;60;140) и Hf-145_(10;750;30;140) соответствует самое узкое распределение (рисунок 5), с максимальными долями кристаллитов, имеющих размер порядка 15, 23 и 50 нм, соответственно. Данный факт связан с большим расходом магния, а также с уменьшением времени восстановления. Для остальных образцов характерен довольно широкий разброс кристаллитов по размерам от 5 до 120 нм (таблица 3). Можно сказать, что для этих образцов варьирование параметров в заданных пределах не повлияло на размеры ОКР. Сравнение средних размеров частиц и ОКР показывает, что каждая частица содержит от 8 до 100 областей когерентного рассеяния. В таблице 4 представлены средние размеры ОКР исследуемых образцов.

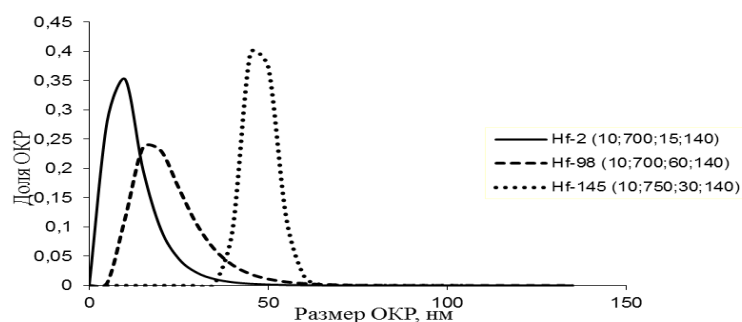


Рисунок 5 - Распределение ОКР гафния по размерам при различных режимах получения образцов

Таблица 3 – Средние размеры ОКР исследуемых образцов нанопорошка гафния

№	№ образца	Среднеарифметический диаметр ОКР (D_{cp}), нм	№	№ образца	Среднеарифметический диаметр ОКР (D_{cp}), нм
1	Hf-2 (10;700;15;140)	13	9	Hf-14 (10;700;30;80)	28
2	Hf-6 (10;750;30;120)	20	10	Hf-5 (2,5;700;30;120)	28
3	Hf-3 (10;700;15;120)	22	11	Hf-4 (5;700;30;120)	33
4	Hf-8 (5;820;30;120)	22	12	Hf-137 (10;750;15;120)	33
5	Hf-11 (10;700;30;100)	22	13	Hf-12 (10;700;30;110)	34
6	Hf-98 (10;700;60;140)	23	14	Hf-133 (10;650;90;120)	34
7	Hf-13 (10;700;30;120)	26	15	Hf-141 (10;820;60;120)	43
8	Hf-10 (10;700;30;90)	26	16	Hf-145 (10;750;30;140)	48

По данным рентгеноструктурного анализа были рассчитаны периоды решеток a и c фазы Hf. Результаты расчетов для некоторых полученных нанопорошков приведены в таблице 4. Табличные размеры периодов решётки a и c для гафния равны соответственно 3,195 и 5,057 Å. Изменение периодов решётки по отношению к крупнокристаллическому материалу в сторону увеличения, по всей видимости, связано с растворением кислорода в гафнии по типу внедрения.

Следующей задачей являлось изучение форм нахождения кислорода в объеме частиц порошка и на их поверхности. Можно выделить две основные фазы экстракции кислорода из образцов во время фракционного газового анализа: 1 – выделение поверхностного кислорода; 2 – выделение кислорода, находящегося в форме диоксида гафния и в твёрдом растворе на основе гафния. В таблице 5 представлены результаты газового анализа исследованных нанопорошков гафния.

Таблица 4 – Результаты расчета периодов решётки фазы Hf

№ образца	Периоды решетки	
	a , Å	c , Å
Hf-133 (10;650;90;120)	3,212	5,042
Hf-137 (10;750;15;120)	3,212	4,988
Hf-141 (10;820;60;120)	3,217	5,017
Hf-145 (10;750;30;140)	3,204	4,977
Hf-98 (10;700;60;140)	3,212	5,009
Hf-6 (Ar) (10;800;20;120)	3,184	5,059
Hf-12 (O ₂) (10;800;20;120)	3,212	4,978

Таблица5 – Результаты фракционного газового анализа нанопорошков гафния

№ образца	Массовая доля кислорода, %		
	Общий	Поверхностный	Оксидная фаза и растворенный кислород
Hf-6 (10;750;30;120)	12,19	0,05	12,14
Hf-8 (5;820;30;120)	4,466	0,002	4,464

Химический анализ на кислород показал, что в полученных нанопорошках гафния доля поверхностного кислорода весьма незначительна и представлена адсорбированным кислородом, водой, гидроксильными группами и т.п.

Оксидную пленку на поверхности частиц гафния создавали намеренно с целью пассивации наноразмерного металла. Для этого использовали в качестве защитной атмосферы аргон, в котором содержится небольшое количество кислорода. При этом нейтральная окружающая среда и низкая концентрация окисляющего элемента способствовала образованию защитной поверхностной пленки, сохранив при этом металлическую основу. Это подтверждается результатами электронной микроскопии высокого разрешения, представленными на рисунке 6: на поверхности частиц наблюдается аморфная пленка толщиной 1-5 нм.

С целью качественного определения наличия растворённых газов в нанопорошках гафния были проведены исследования на высоковакуумных термовесах. Экспериментальные данные по изменению массы образца аппроксимируются зависимостью, характерной для диффузионно-лимитируемых процессов. Таким образом, результаты этого исследования показывают, что из материала в ходе нагрева в высоком вакууме выделяется газ. Согласно термодинамическим данным, при комнатной температуре наибольшая растворимость в гафнии наблюдается у кислорода.

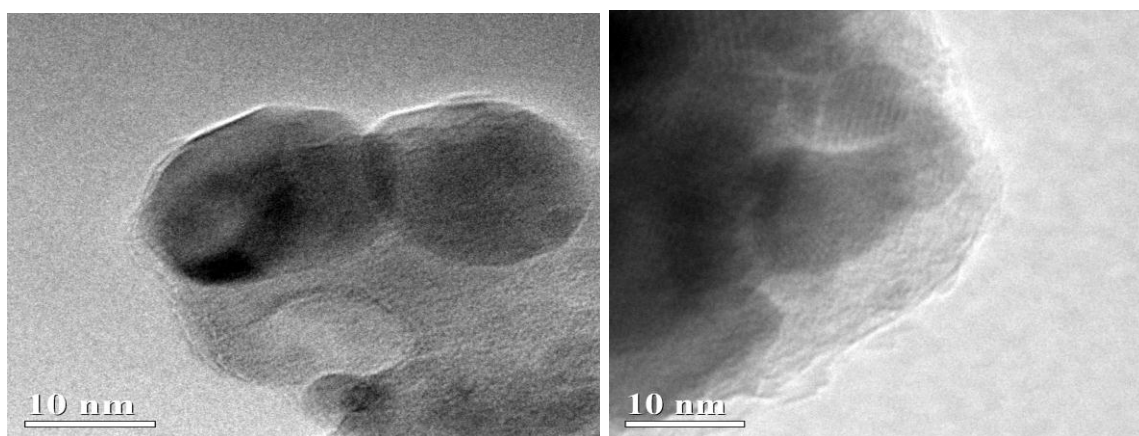
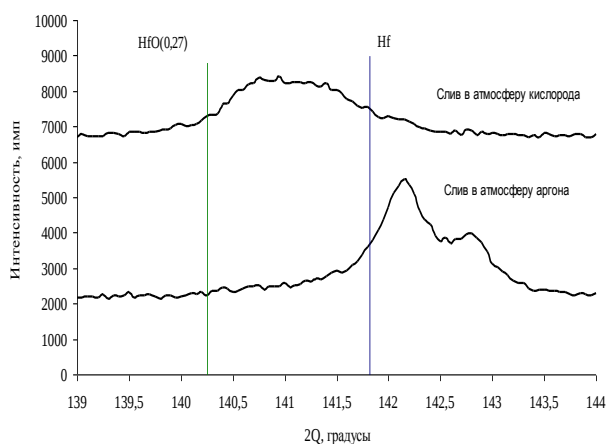


Рисунок 6 - Микрофотографии нанопорошков гафния, полученные на электронном микроскопе высокого разрешения.

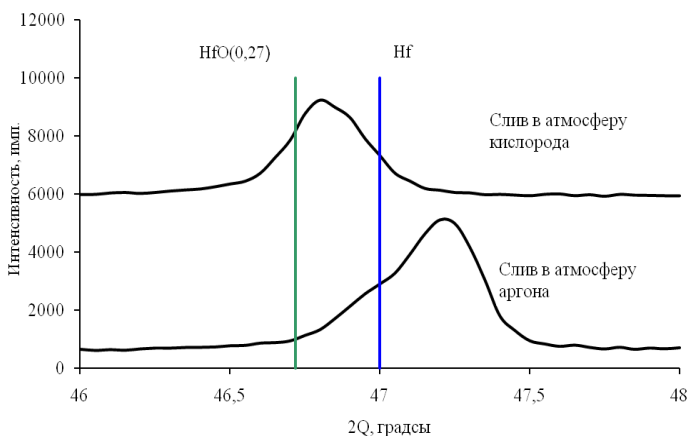
С целью изучения растворимости кислорода в нанопорошках гафния, были проведены исследования образцов, полученных при одинаковых технологических параметрах (температура восстановления 800 °С, время выдержки 20 мин, содержание металла-восстановителя 120 % и содержание гафния в исходной смеси 10 %), но различающихся атмосферой проведения процесса. Результаты исследований показали, что структура нанопорошков гафния претерпевает значительные изменения в зависимости от атмосферы процесса (рисунок 7). Смещение линий в сторону меньших углов обусловлено растворением кислорода в гафнии. Наличие двух максимумов вызвано, по всей видимости, образованием растворов двух преимущественных концентраций.

Смещение большеуглового пика образца, полученного в аргоне, в сторону меньших углов, разделение в нём α -дублетности характерно для наноразмерного состояния. Можно утверждать, что большая часть нанопорошка гафния в этом случае не содержит кислорода. Твёрдый раствор образуется только в небольшой части материала, что отражается в наплыве на линии (101) и «хвостом» в область меньших углов на максимуме (211).

Таким образом, в изученных нанопорошках гафния кислород присутствует в виде оксида гафния, в растворённом виде в фазе гафния и в незначительном количестве в адсорбированном виде; при проведении процесса на воздухе происходит образование твердого раствора кислорода в гафнии, в то время как, проведение процесса восстановления в аргоне значительно снижает количество твердого раствора и способствует образованию фазы гафния, не содержащей кислород.



а



б

Рисунок 7 – а) дифрактограммы от плоскости (211) фазы гафния. Штрих-диаграммы обозначает табличные значения положения максимумов металлического гафния и твёрдого раствора кислорода в гафнии; б) дифрактограммы от плоскости (101) фазы гафния. Штрих-диаграммы обозначают табличные значения положения максимумов металлического гафния и твёрдого раствора кислорода в гафнии.

В пятой главе представлены результаты разработки промышленного участка по получению нанопорошков гафния.

Заключительным этапом исследования явилась серия экспериментов по оптимизации условий проведения процесса для получения заданного количества и качества нанопорошков гафния.

Результаты химического анализа нанопорошков гафния представлены в таблице 6. Было установлено, что по содержанию примесных элементов полученные порошки удовлетворяют требованиям технических условий для гафниевых порошков ТУ 48-4-176-85. Исключение составляет содержание магния, что выше нормативных значений.

Таблица 6 – Результаты химического анализа нанопорошков гафния

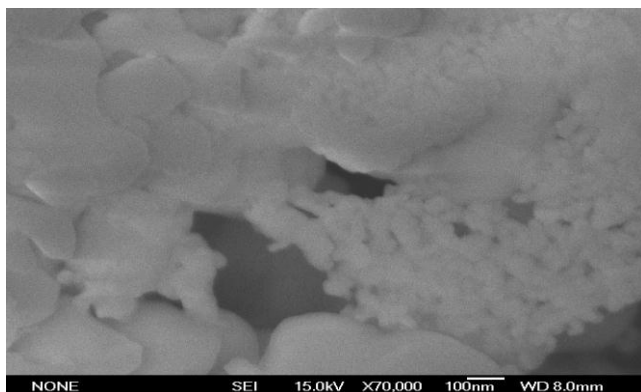
№ образца	Содержание металлов-примесей, масс.доля, %						
	Zr	Al	Ca	Fe	Mg	Si	Ti
Hf-1	1,2	0,028	0,12	0,1	0,059	0,08	0,06
Hf-2	1,4	0,001	0,11	0,2	0,036	0,09	0,05
Hf-3	1,2	0,005	0,11	0,18	0,061	0,11	0,05
Hf-4	1,5	0,001	0,16	0,2	0,067	0,09	0,07
Норма по ТУ 48-4-176-85	1,0-2,0	0,01-0,05	0,1-0,15	0,15-0,26	0,01	0,05-0,1	0,01-0,05

Таким образом, возникла необходимость в дополнительной обработке полученных порошков, для обеспечения технической чистоты по магнию, которая заключалась в промывке продукта 1,0 М HCl при температуре 50°C в течение 3 часов и последующей промывке влажного осадка 0,3 М HCl при температуре 20°C в течение 15 минут. Во всех полученных образцах контролировали содержание магния до и после дополнительной отмывки. Результаты представлены в таблице 7.

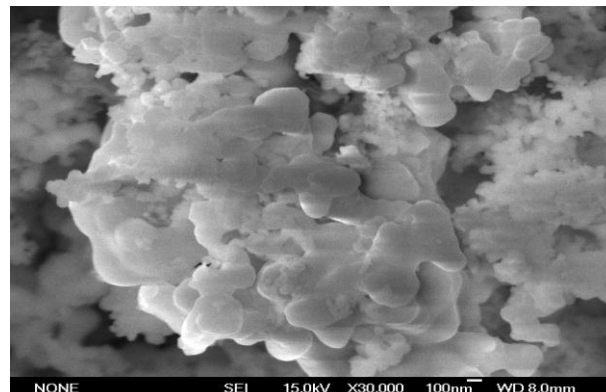
Таблица 7 – Содержание магния в нанопорошках гафния до и после отмывки

№ образца	Содержание магния до отмывки, масс.доля, %	Содержание магния после отмывки, масс.доля, %
Hf-98 (10;700;60;140)	2,04	0,07
Hf-133 (10;650;90;120)	0,06	0,05
Hf-137 (10;750;15;120)	0,07	0,03
Hf-141 (10;820;60;120)	0,13	0,06
Hf-145 (10;750;30;140)	0,05	0,04

Дополнительная обработка расплава растворами кислот привела к уменьшению содержания магния в конечном продукте. С помощью сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии образцов до и после отмытки от магния, некоторые из которых представлены на рисунке 8.



а – образец до промывки от Mg,
увеличение 70000



б – образец после промывки от Mg,
увеличение 30000

Рисунок 8 – РЭМ изображение нанопорошка гафния, восстановленного при 120 % Mg, 15 мин., 750 °С

Результаты исследований удельной поверхности, среднего размер ОКР и среднего размера агрегатов нанопорошка гафния, отмытого от магния, приведены в таблице 8. Удельная поверхность нанопорошков гафния, полученных при различных условиях, до дополнительной обработки в растворах кислот составила 1,5-2,5 м²/г, а после дополнительной обработки от 3,86-12,1 м²/г. Как видно, дополнительная обработка конечного продукта в растворах кислот приводит к увеличению удельной поверхности и соответственно уменьшению средних размеров агрегатов. Это можно объяснить вымыванием соединений магния, которые способствуют слипанию частиц, и разагрегированием частиц.

Таблица 8 – Удельная поверхность, средний размер ОКР и средний размер агрегатов нанопорошка гафния после отмытки от магния

№ образца	S _{уд} , м ² /г	Дэф., нм	Дэл., нм	ДСм., нм
Hf-133 _(10;650;90;120)	6,25	50	49	36
Hf -137 _(10;750;15;120)	3,86	81	41	31
Hf-145 _(10;750;30;140)	4,97	63	67	43
Hf-98 _(10;700;60;140)	12,1	26	30	21

Примечание:

Дэф, Дэл – средний диаметр частиц, рассчитанный по данным измерения удельной поверхности и электронной микроскопии;

ДСм – величина ОКР, рассчитанная по методике Селиванова–Смыслова.

Экологическая экспертиза нанопорошка гафния показала отсутствие техногенных радионуклидов в образцах и доказала безопасность работ по получению и изучению данного материала.

Полученный нанопорошок гафния был исследован на пирофорность и склонность к самовозгоранию согласно ГОСТ 19433-88. Нанопорошок гафния относится к подклассу 1.5, к которому относятся изделия, которые настолько нечувствительны, что при транспортировке не должно произойти инициирования или перехода от горения к детонации, а также изделия, содержащие только очень нечувствительные детонирующие вещества, не вызывающие случайного инициирования.

Согласно ГОСТ 26319-84 для хранения и транспортировки нанопорошка гафния могут применяться следующие виды транспортной тары: стеклянный или керамический сосуд в стальной обрешетке. С целью оптимизации технологических параметров получения нанопорошков гафния в ОАО «ВНИИХТ» проведена наработка пяти опытных партий металлического нанопорошка гафния. Вес каждой партии составил не менее 100 г.

Выводы.

1. Разработана схема и условия получения нанопорошков гафния методом магнитермического восстановления из расплава солей, обеспечивающие содержание гафния в конечном продукте не менее 95 % и высокую дисперсность материала.
2. Установлено количественное влияние расхода металла-восстановителя на содержание металлического гафния в конечном продукте. При избытке магния в 20 % , достигнуты наиболее высокие и стабильные показатели содержания металлического гафния в конечном продукте.
3. Определены оптимальные температурно-временные условия проведения процесса, обеспечивающие наибольшее содержание металлического гафния в конечном продукте.
4. Содержание гафния в исходном расплаве менее 10 масс. %; приводит к снижению содержания гафния в конечном продукте и снижению чистоты металлического порошка.
5. Установлено влияние параметров процесса магнитермического восстановления на элементный, фазовый составы, морфологию и дисперсность нанопорошков гафния. Получены рентгенографически чистые нанопорошки гафния, состоящие из частиц 10-20 нм и наноструктурированных частиц размером около 100 нм с формой частиц близкой к сферической, с содержанием основных примесей в соответствии с ТУ 48-4-176-85.
6. Определены формы присутствия кислорода в полученных нанопорошках гафния. В исследуемых образцах кислород присутствует в виде оксида гафния, в растворённом виде в фазе гафния и в незначительном количестве в адсорбированном виде. Установлено влияние атмосферы процесса восстановления на образование твердого раствора кислорода в гафнии.

7. Показано отсутствие техногенных радионуклидов в образцах, что доказывает безопасность работ по получению и изучению данного материала.
8. На основе установленных параметров проведения процесса создана установка и осуществлено производство укрупненных партий нанопорошков гафния (~100-200 г).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Дзидзигури Э.Л., Салангина Е.А. Влияние условий получения на фазовый состав и дисперсность наноструктурированного порошка гафния. // VIII Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Тезисы докладов. Белгород, 10-14 ноября 2008, с.111.
2. Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Аржаткина О.А. Влияние условий получения на фазовый состав и дисперсность наноструктурированного порошка гафния. Тезисы докладов Всероссийской конференции НаноИж «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии». Ижевск, 8 - 10 апреля 2009. с.55.
3. Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л. Получение нанопорошка гафния и некоторые его свойства. Нанотехнологии и наноматериалы: материалы международной научно-технической конференции. – М.: Изд-во МГОУ, 2009. – с.62-67.
4. Бутова М.А., Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Получение нанопорошков гафния методом магнетермического восстановления. Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы”(5 Ставеровские чтения) 15 – 16 октября 2009 г.
5. Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Аржаткина О.А. Влияние условий получения на фазовый состав и дисперсность наноструктурированного порошка гафния. Геология, поиск и комплексная оценка твёрдых полезных ископаемых. Тезисы докладов второй научно-технической конференции молодых учёных и специалистов. – М.: ФГУП «ВИМС», 2009. – С.111.
6. Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Аржаткина Л.А. Влияние условий получения на фазовый состав и дисперсность наноструктурированного порошка гафния// Материаловедение, 2009, №12, с.44-48.
7. Дзидзигури Э.Л., Салангина Е.А., Сидорова Е.Н. Исследование процессов получения нанопорошка гафния // Металлы, № 5, 2010, с.13-17.
8. Дзидзигури Э.Л., Салангина Е.А., Сидорова Е.Н. Разработка процесса получения наноструктурированного порошка гафния // Металлург, № 7, 2010, с.52-54.
9. Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Влияние условий получения на фазовый состав и дисперсность нанопорошка гафния. Труды научной сессии МИФИ-2010, т.2, с.125.
10. Салангина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Изучение форм существования кислорода в нанопорошках гафния. IX Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных (нано -) систем, г. Ижевск 22 - 26 ноября, 2010 год, с. 187.
11. Ильина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Изучение форм существования кислорода в нанопорошках гафния // Порошковая металлургия и функциональные покрытия, в печати