

УДК 123.456.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Д.В. Лейбо, Д.В. Кузнецов, Д. С. Муратов, А.Г. Юдин

(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»;
e-mail: leybody@gmail.com)

Исследованы характеристики порошков системы Ni–Mo, полученных методами химического осаждения и пиролиза ультразвуковых аэрозолей. Образцы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что метод пиролиза ультразвуковых аэрозолей позволяет контролировать состав двухфазного материала и получать нанопорошки сферической формы с развитой удельной поверхностью.

Ключевые слова: наночастицы, никель, молибден, химическое осаждение, пиролиз ультразвуковых аэрозолей.

Порошки системы никель–молибден традиционно находят широкое применение в машиностроении в качестве покрытий для улучшения трибологических свойств деталей, а также в качестве специальных добавок для процессов диффузионной сварки. В качестве катализаторов они используются в химической промышленности [1–3].

В настоящее время порошковые двойные системы получают разными способами (плазменная технология, технология совместного взрыва проводников, механоактивация), требующими специального сложного оборудования и больших энергозатрат [4]. Для получения ультрадисперсных порошков наиболее доступны методы химического осаждения и пиролиза аэрозолей солей, полученных ультразвуковой обработкой [5, 6].

Ранее [6] была показана возможность получения ультрадисперсных композиций системы никель–молибден методом химического осаждения. Полученные порошки в зависимости от методики получения обладают развитой удельной поверхностью (от 13 до 24 м²/г) со средним размером частиц от 14 до 67 нм. Однако известно [7], что метод пиролиза ультразвуковых аэрозолей перспективен для получения наноструктурированных порошков с полыми внутри частицами сферической формы. Изменение технологических параметров проведения процесса, таких, как температура в реакционной зоне и концентрация исходного раствора соли, позволяет контролировать структуру микросфер, толщину стенок, а также размер структурных элементов. Это дает возможность

получать порошки с контролируемой пористостью и высокой дисперсностью.

Цель данной работы – сравнение морфологии и структуры никель-молибденовых порошков, получаемых методами химического осаждения и пиролиза ультразвуковых аэрозолей.

Экспериментальная часть

Никель-молибденовые порошки синтезировали двумя разными способами. В первом случае образцы получали методом химического осаждения по методике [6]. В качестве исходных солей молибдена и никеля были взяты гептамолибдат аммония ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) и нитрат никеля (Ni(NO₃)₂). Осадок получали добавлением (при постоянном перемешивании) раствора аммиака (25 вес.%) к предварительно подготовленному раствору солей (10 вес%) до установления pH 8. Состав раствора рассчитывали так, чтобы соотношение Ni:Mo в конечных образцах составило 2:3. Полученный осадок декантировали, трижды промывали 5-кратным объемом дистиллированной воды и высушивали при температуре 60°C. Полученный порошок восстанавливали в атмосфере водорода при температуре 500°C до установления влажности отходящих газов <5% и пассивировали в атмосфере технического азота при комнатной температуре в течение 12 ч.

Во втором случае образцы получали методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей. Аэрозоль водного раствора солей, концентрация которых, как и в первом случае, составляла 10 вес%, получали с помощью ультразвукового генератора с рабочей частотой 1,2 МГц.

Аэрозоль с потоком воздуха засасывался насосом в печь, нагретую до температуры 800°C. На выходе из печи порошок отлавливали при помощи стеклянного фильтра. Условия восстановления полученного образца были такими же, как и в первом случае.

Термогравиметрический анализ проводили для прекурсоров в атмосфере водорода в интервале температур от комнатной до 800°C со скоростью нагрева 20°C/мин на установке «SDT Q600» («TA Instruments», США).

Измерение удельной поверхности конечных продуктов проводили на установке «NOVA 1200» («Quantachrome instruments», США) методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Рентгеновский анализ образцов проводили на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» в интервале углов 2θ от 20 до 120 град. с шагом 0,1 град. и временем экспозиции 1 с, использовали CoK_α -излучение. Размер областей когерентного рассеяния (РОКР) вычисляли по результатам анализа уширения дифракционных линий по формуле Селякова–Шеррера. Элементный состав образца был получен при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на установке «Юниспек СР1». Снимки образцов сделаны на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM 6510». Микрофотографии образцов были получены на просвечивающем электронном микроскопе «JEOL JEM 1400».

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы восстановленных образцов. В табл. 1, 2 представлены результаты элементного анализа, количественного фазового анализа, анализа размеров областей когерентного рассеяния, а также периоды кристаллических решеток фаз.

Из приведенных в табл. 1, 2 данных видно, что элементный состав образца, полученного методом химического осаждения, значительно отличается от состава, ожидаемого теоретически. Одним из объяснений данного различия может служить образование аммиакатов никеля, остающихся в растворе. Это явление затрудняет контроль состава порошков, а также значительно увеличивает количество сточных вод при их промышленном производстве. Из таблицы видно, что данные, полученные методами рентгеновской дифрактометрии и рентгенофлуоресцентным анализом, не совпадают. Это можно объяснить процессом растворения молибдена в никеле, что подтверждается увеличением периода решетки никеля.

Согласно диаграмме состояния системы Ni–Mo, предел растворимости Mo в Ni при температуре 500°C составляет 15 ат.% [8]. В случае использования метода пиролиза аэрозолей наблюдается превышение предела растворимости, что указывает на метастабильное состояние образца.

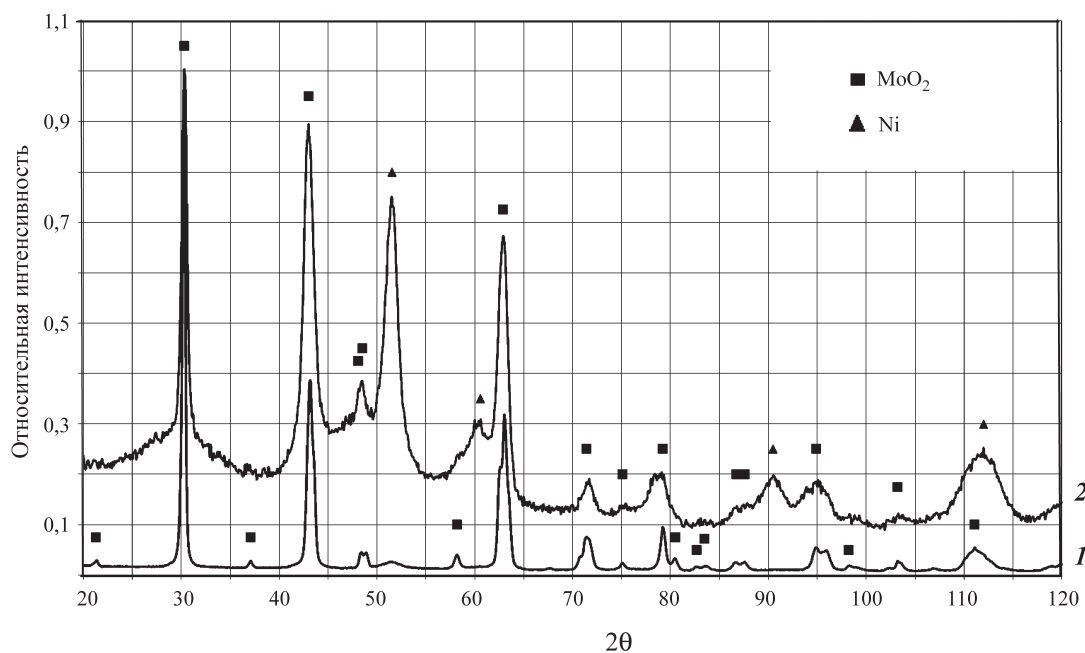


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1 – химическое осаждение, 2 – пиролиз аэрозолей

Т а б л и ц а 1

Результаты количественного фазового анализа, размеры областей когерентного рассеяния, элементный анализ образцов

Метод	Фаза	вес. %	Параметр решетки, Å			РОКР, нм	Ni:Mo, ат. % (рентгенография)	Ni:Mo, ат. % (РФА)	Ni:Mo, ат. % (теория)
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>				
Химическое осаждение	MoO ₂ (mP12/8)	89	5,6181	4,851	5,6155	76,3	21:79	15:85	40:60
	Ni (cF4/1)	11	3,5653	–	–	3,6			
Пиролиз аэрозолей	MoO ₂ (mP12/8)	48	5,5915	4,8605	5,5751	16,5	70:30	35:65	
	Ni (cF4/1)	52	3,5672	–	–	8,6			

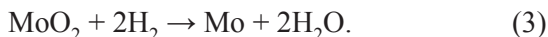
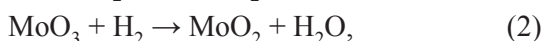
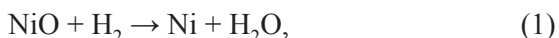
Т а б л и ц а 2

Табличные величины параметров решетки

Фаза	Параметр решетки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
MoO ₂ (mP12/8)	5,611	4,856	5,629
Ni (cF4/1)	3,524	–	–

Термогравиметрические исследования проводили для определения оптимальной температуры восстановления прекурсоров, а также для оценки химических превращений, происходящих при восстановлении.

На термогравиметрических кривых, приведенных на рис. 2, видны три характерных пика в температурных интервалах: 200–300, 450–500, 650–750°C. Согласно [9], в данных температурных интервалах могут проходить следующие реакции:



Принимая во внимание результаты рентгенофазового анализа, можно рассчитать изменение массы образца при протекании данных реакций. На рис. 2 расчетные изменения массы при прохождении данных реакций показаны точками на соответствующих кривых. Видно, что в случае образца, полученного химическим осаждением, расчетное изменение массы по реакции (3) оказывается больше экспериментального. Данное расхождение можно объяснить образованием Ni₂Mo₃N при обработке осадка, полученного при смешении растворов соли никеля, гептамолибдата аммония и аммиака, в атмосфере водорода [10].

Таким образом, в данном образце возможно образование нитридной фазы к концу восстановления.

Для образца, полученного пиролизом аэрозоля, расчетное изменение массы по реакции (3) соответствует экспериментальным данным. Однако уменьшение массы в ходе превращения, проходящего при 480°C, гораздо больше, чем в случае реакции (2). Из этого можно сделать вывод, что помимо оксида молибдена при данной температуре восстанавливается совместный оксид обоих металлов, образуя твердый раствор. Это находится в согласии с данными рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. Если предположить, что изменение массы в температурном интервале 400–490°C соответствует восстановлению совместного оксида никеля и молибдена, то с учетом данных рентгеновского анализа можно рассчитать примерный состав оксида. В результате проведенных вычислений была получена формула совместного оксида никеля и молибдена (NiMo_{0,8}O_{2,8}).

Для определения дисперсности образцов был проведен анализ удельной поверхности. Средний эффективный размер частиц рассчитан в предположении, что все частицы имеют сферическую форму, а их плотность соответствует табличным значениям. Для образца, полученного методом химического осажде-

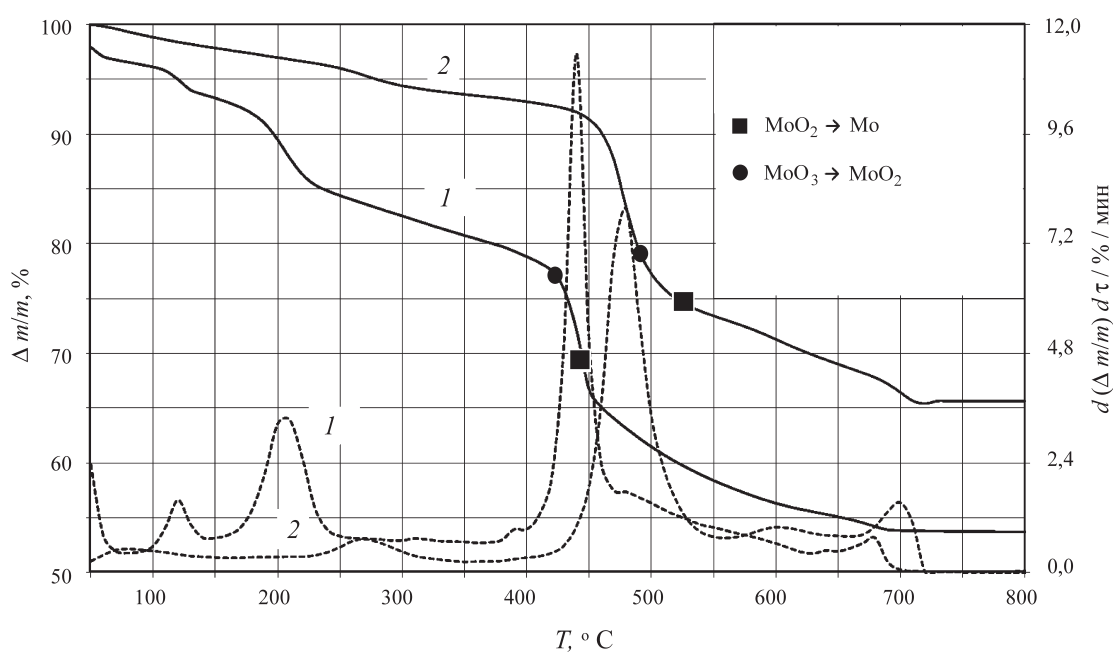


Рис. 2. Термогравиметрические кривые образцов: 1 – химическое осаждение, 2 – пиролиз аэрозолей

ния, удельная поверхность составляет $21 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем эффективном размере частиц $43 \pm 4 \text{ нм}$. Для образца, полученного методом пиролиза аэрозолей, удельная поверхность составляет $53 \pm 6 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц $14 \pm 3 \text{ нм}$.

Еще одной важной характеристикой неорганического материала является его микроструктура. На рис. 3 приведены микрофотографии порошков, полученных разными способами.

На рис. 3 *а, б* представлены частицы, полученные в результате проведения процесса соосаждения солей с последующим восстановлением. На микрофотографиях видно, что в этом случае получают частицы неправильной формы размером порядка 10 мкм, состоящие из спекшихся между собой частиц размером 200–300 нм. В результате пиролиза ультразвуковых аэрозолей получают частицы сферической формы размером 0,05–3,00 мкм. Полученные частицы не удается снять на просвет, из чего можно сделать вывод о том, что частицы являются целыми внутри (рис. 3, *д*). Некоторые частицы разрушаются в процессе производства (рис. 3, *в*), что приводит к увеличению свободной поверхности частиц. Однако количество таких частиц незначительно. На рис. 3, *г, д* видно, что в случае спекания сферических частиц образуется пористая структура.

На рис. 3, *е* представлена частица (размером 3 мкм) образца, полученного методом пиролиза аэрозолей. Видно, что поверхность частицы неровная. Кроме того, видно, что частица состоит из

более мелких частей размером менее 200 нм. В результате исследований по сравнению образцов, полученных методами химического осаждения и пиролиза ультразвуковых аэрозолей, можно сделать следующие выводы.

Метод пиролиза аэрозолей позволяет легко контролировать состав продукции, задавая его на этапе приготовления растворов, в отличие от метода химического осаждения, в процессе которого часть вещества переходит в раствор. Длительные стадии отмывки и сушки порошков, а также значительное количество сточных вод также отрицательно характеризуют метод химического осаждения. Удельная поверхность порошков, полученных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей, в 2,5 раза больше удельной поверхности порошков, полученных методом химического осаждения, что достигается за счет микроструктуры частиц. Частицы сферической формы состоят из структурных составляющих размером до 200 нм. В случае спекания частиц образуется пористая структура. Порошки, полученные методом химического осаждения, имеют размер порядка 10 мкм и состоят из спекшихся частиц размером 200–300 нм.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Национального исследовательского технологического университета М.В. Горшенкову и И.В. Щетинину за помощь в проведении электронно-микроскопических и рентгеновских исследований, а также С.Э. Кондакову за помощь в обсуждении результатов экспериментов.

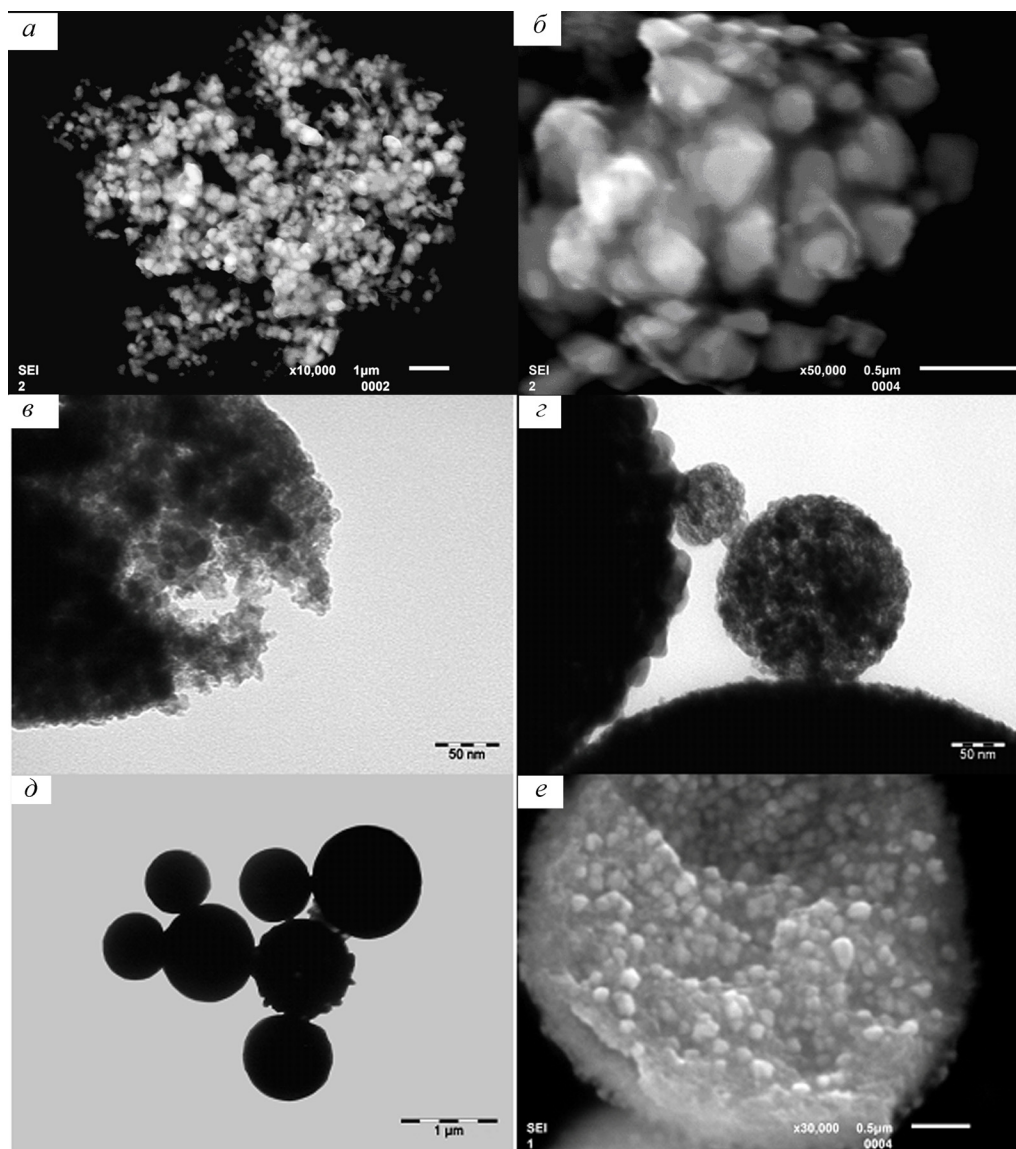


Рис. 3. Микрофотографии образцов системы Ni–Mo: *a*, *б* – растровая электронная микроскопия образца, полученного химическим осаждением; *в*, *г*, *д* – просвечивающая электронная микроскопия образца, полученного пиролизом аэрозолей; *е* – растровая электронная микроскопия образца, полученного пиролизом аэрозолей

Работа выполнена в рамках ГК №14.740.11.1026 при поддержке Программы развития НИТУ «МИСиС».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // Успехи химии. 1998. **67**. № 7. С. 656.
2. Белов Д. А., Стефанович С. Ю., Яблокова М. Ю. и др. // Нанотехника. 2011. **25**. № 2. С. 8.
3. Самсонова Т. В., Левина В. В., Люшинский А. В. и др. // Науч.-техн. конф. «Современные технологии в машиностроении». Матлы конф. М., 1996.
4. Дзидзигури Э. Л., Кузнецов Д. В., Левина В. В. и др. // Перспективные материалы. 2000. **6**, С. 87.
5. Хрустов Е. Н., Левина В. В., Рыжонков Д. И. и др. // Перспективные материалы. 2007. **3**, С. 68.
6. Шестаков Н. В., Кузнецов Д. В., Дзидзигури Э. Л. и др. // Приборы. 2002. **23**. № 5. С. 42.
7. Lysov D. V., Kuznetsov D. V., Yudin A. G. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2010. **5**. N 7. P. 493.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева Т. 3. М., 2001.
9. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М., 2000.
10. Wang Z., Ma Y., Zhang M. et al. // Journal of materials chemistry. 2008. **18**. N 37, P. 4421.

Поступила в редакцию 31.05.12

**MORPHOLOGY AND STRUCTURE STUDY OF DISPERSED
NICKEL-MOLYBDENUM POWDERS PRODUCED BY DIFFERENT METHODS****D.V. Leybo, D.V. Kuznetsov, D.S. Muratov, A.G. Yudin***(National university of science and technology «MISIS»)*

Ni–Mo powders produced by ultrasonic spray pyrolysis and chemical deposition are comparing in this study. Specimens were investigated by low-temperature nitrogen adsorption, x-ray diffraction, x-ray fluorescence, scanning and transmission electron microscopy methods. It was shown that the composition of the two-phase material, produced by ultrasonic spray pyrolysis method, is easy to control. Powders have spherical shape and high specific surface area.

Key words: *Nanoparticles, nickel, molybdenum, chemical deposition, ultrasonic spray pyrolysis.*

Сведения об авторах: *Лейбо Денис Владимирович* – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (leybo.dv@gmail.com); *Кузнецов Денис Валерьевич* – доцент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС», канд. техн. наук (dk@misis.ru); *Муратов Дмитрий Сергеевич* – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (dmitrymrtv@gmail.com); *Юдин Андрей Григорьевич* – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (headlesscross@mail.ru).