

А. А. Лепешев
А. В. Ушаков
И. В. Карпов

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Монография

НОЦ (кафедра) “Новые материалы и технологии”



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Министерство образования и науки Российской Федерации

Сибирский федеральный университет

Сибирское отделение Российской академии наук
Красноярский научный центр

А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

Монография

Красноярск
СФУ
2012

УДК 621.762 : 544.552
ББК 30.365
Л481

Рецензенты: Я. И. Бульбик, доктор технических наук, профессор
НОЦ (кафедры) ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии»;

Г. Г. Крушенко, доктор технических наук, профессор, главный на-
учный сотрудник ИВМ СО РАН

Лепешев, А. А.

Л481 Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и по-
лимерных нанокомпозитов / А. А. Лепешев, А. В. Ушаков,
И. В. Карпов. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2012. – 328 с.
ISBN 978-5-7638-2502-02

Представлены результаты научно-исследовательских работ в области по-
лучения, исследования и применения нанодисперсных нитридов и оксидов ме-
таллов. Приведены физико-химические и технологические характеристики на-
нодисперсных нитридов и оксидов, синтезированных в плазме дугового разряда
низкого давления.

Большое внимание уделено применению нанодисперсных порошков в ка-
честве наполнителей полимерных композиционных материалов, позволяющих
разрабатывать нанокомпозиционные полимерные материалы с высокими экс-
плуатационными характеристиками для перспективных отраслей машиностроения.

Предназначено специалистам, инженерам, научным работникам, аспи-
рантам, магистрантам, студентам старших курсов, занимающимся созданием,
исследованием и внедрением новых перспективных материалов и нанотехнологий.

**УДК 621.762 : 544.552
ББК 30.365**

ISBN 978-5-7638-2502-02

© Сибирский федеральный
университет, 2012
© Лепешев А.А.
Ушаков А. В.
Карпов И. В., 2012

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в промышленности возрастает интерес к получению, исследованию и применению нанодисперсных материалов. Малые размеры частиц, высокая химическая активность и энергонасыщенность нанодисперсных материалов позволяют получать материалы с уникальными свойствами: многокомпонентная керамика, металлокерамика, а также катализаторы, сорбенты, пигменты, селективные газопоглотители, присадки к смазочным маслам, магнитные жидкости и магнитные носители записи информации, модификаторы порошковых сплавов, абразивных порошков, носителей лекарственных форм и т. д. Сдерживающим фактором для широкого применения нанодисперсных материалов являются традиционные способы их получения, которым присущи недостатки. Они малопроизводительны, позволяют получать порошки со слишком широким дисперсионным распределением и большим содержанием частиц микронного размера, что значительно снижает качество конечного продукта.

К процессу получения нанодисперсных частиц предъявляют требования, связанные с потребностями массового производства и применением ультрадисперсных сред. Основные требования заключаются в том, что метод должен позволять получать нанодисперсные частицы в широком (от 1 до 100 нм) диапазоне размеров, в условиях, когда возможны контроль и управление параметрами процесса. Распределение частиц по размерам должно быть достаточно узким. В процессе изготовления необходимо обеспечить защиту поверхности частиц покрытиями (оболочками), предотвращающими самопроизвольное спекание и гарантирующими физико-химическую и электрическую изоляцию. Другая группа требований состоит в том, что метод должен быть высокопроизводительным, экономичным, обеспечивающим воспроизводимое получение порошков контролируемого состава и т. п. В современных условиях, очевидно, не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности требований.

Все методы можно разделить на две группы: физические и химические. К физическим методам относят механическое измельчение, распыление, конденсацию из паровой фазы в вакууме или при пониженном давлении инертного газа – так называемый метод испарения в

газовой фазе. К химическим – электрическое диспергирование с образованием коллоидов при электрическом разряде в жидкости, восстановление, осаждение и др.

Если говорить о хорошо управляемом и контролируемом производстве металлических частиц размером от десяти до тысячи нанометров, имеющих чистую поверхность, то предпочтительным оказывается метод испарения в газе. Достоинство этого метода заключается в возможности получения порошков всех металлов, большинства сплавов и соединений. Конструкция установок для получения порошка методом испарения в газе аналогична конструкции установок для вакуумного напыления. В отличие от установок вакуумного напыления внутри установки поддерживается давление инертного газа типа гелия, аргона, ксенона или азота в диапазоне от 10 до $\sim 10^4$ Па. Как и при вакуумном напылении, порошок получают в результате нагрева и испарения материала в инертном газе.

Диаметр частиц металлов, получаемых методом испарения в газе, может меняться от 1 до 1000 нм. Частицы металла характеризуются следующими общими свойствами: каждая частица представляет собой монокристалл, при увеличении диаметра частиц более 20–30 нм проявляется склонность к кристаллической огранке; частицы диаметром менее 20 нм имеют сферическую форму; на воздухе частицы окисляются, в результате чего образуется окисная оболочка.

При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100–200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза – широкое распределение частиц по размерам, наличие довольно крупных (до 1–5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия

и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V группы со средним размером частиц менее 50 нм. Температура плазмы, достигающая до 10 000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} и 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов.

Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или частиц металла в кислородсодержащей плазме. Образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц (10–30 нм) достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое снижение температуры. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазмохимический синтез с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла.

Данный метод получения нанодисперсных материалов при помощи дугового разряда низкого давления лишен большинства недостатков, присущих другим методам: отсутствует загрязнение порошков продуктами химических реакций; частицы имеют предельно узкое распределение благодаря высокой температуре в зоне конденсации; установки высокопроизводительны; имеется возможность проведения прямого плазмохимического синтеза благодаря высокой ионизации плазмы, получение нанодисперсного материала из сложных сплавов; полученные частицы можно внедрять в любую матрицу, создавая тем самым наноконпозиционные материалы непосредственно в плазменном реакторе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
<i>Глава 1. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ НИТРИДОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ....</i>	7
1.1. Особенности термического взаимодействия молекулярного азота с поверхностью наночастиц металлов	7
1.2. Математическая модель заполнения адсорбционного состояния.....	22
1.3. Скорость роста и степень стехиометрии нанопорошков нитридов	27
1.4. Методика расчета констант скоростей гетерогенных плазмохимических реакций с термической и нетермической активацией процессов.....	33
<i>Глава 2. ПРОЦЕССЫ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ РАСПЫЛЕНИИ.....</i>	42
2.1. Основные положения процесса кластерообразования.....	43
2.2. Рост кластеров в расширяющемся газе.....	55
2.3. Процессы конденсации пароплазменного потока в расширяющемся газе.....	61
<i>Глава 3. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ И НА ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА.....</i>	69
3.1. Особенности фазового состава нанопорошков металлов....	73
3.2. Состав оксидно-гидроксидного слоя на частицах электродугowych нанопорошков оксида титана.....	75
<i>Глава 4. ОСОБЕННОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ КАТОДНЫХ ПЯТЕН НА ОКИСЛЕННОМ КАТОДЕ.....</i>	81
4.1. Влияние состава газовой смеси на формирование оксидного слоя на катоде.....	81
4.2. Оптимизация состава газовой смеси.....	93
4.3. Влияние электрических параметров режимов.....	96

<i>Глава 5. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ</i>	
<i>НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ.....</i>	<i>105</i>
5.1. Получение нанодисперсных порошков нитрида титана.....	105
5.1.1. Влияние давления газовой среды на синтез нанопорошка нитрида титана.....	105
5.1.2. Физико-химические свойства нанопорошка нитрида титана.....	111
5.1.3. Технологические свойства нанопорошка нитрида титана.....	120
5.2. Получение нанодисперсных порошков нитрида циркония...	126
5.2.1. Влияние давления газовой среды на синтез нанопорошка нитрида циркония.....	126
5.2.2. Физико-химические свойства нанопорошка нитрида циркония.....	132
5.2.3. Технологические свойства нанопорошка нитрида циркония.....	137
<i>Глава 6. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ</i>	
<i>ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА</i>	
<i>НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ.....</i>	<i>141</i>
6.1. Влияние концентрации кислорода в газовой смеси на синтез нанодисперсных оксидов.....	141
6.2. Зависимость удельной эрозии катода от давления газовой среды.....	149
6.3. Зависимость удельной эрозии от температуры распыляемого катода.....	152
6.4. Зависимость дисперсности нанодисперсных оксидов от давления и состава газовой смеси.....	158
6.5. Зависимость свойств нанодисперсных оксидов от геометрических параметров плазмохимического реактора	166
6.6. Зависимость площади удельной поверхности нанопорошков от природы газа-среды и добавок химически реагирующих газов.....	169
6.7. Физико-химические свойства нанодисперсных оксидов металлов	173
6.7.1. Физико-химические свойства нанопорошка оксида титана.....	174
6.7.2. Физико-химические свойства нанопорошка оксида циркония.....	181

<i>Глава 7. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ</i>	190
7.1. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ, полученные модификацией ионами титана.....	197
7.2. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ, полученные модификацией ионами циркония.....	212
7.3. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ, полученные ионной модификацией титаном совместно с ионной активацией в тлеющем разряде в атмосфере гелия	218
7.4. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ, полученные ионной модификацией цирконием совместно с ионной активацией в тлеющем разряде в атмосфере гелия	223
7.5. Влияние ионной модификации на электрические свойства нанокompозиционных материалов на основе СВМПЭ.....	238
7.6. Влияние ионной модификации на электропроводность и диэлектрические свойства нанокompозиционных материалов на основе СВМПЭ.....	245
7.7. Электрофизические свойства нанокompозиционных материалов на основе СВМПЭ, содержащих наночастицы ионного синтеза.....	255
7.8. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ и TiO_2 , полученные методом горячего прессования.....	260
7.9. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ и TiN , полученные методом горячего прессования.....	274
7.10. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ и ZrO_2 , полученные методом горячего прессования.....	284
7.11. Нанокompозиционные материалы на основе СВМПЭ и ZrN , полученные методом горячего прессования.....	294
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	305
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	324