

Обзор существующих способов получения ультрадисперсных и нанопорошков, их преимущества и недостатки

Ю. В. Титов, Д. С. Реченко, А. Ю. Попов, А.С. Демочко  
*Омский государственный технический университет, г. Омск*

Значительный интерес к нано и ультрадисперсным материалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Особенности структуры наноматериалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами их получения и оказывают существенное влияние на их различные свойства. В данной статье рассмотрены достоинства и недостатки ранее изученных способов получения нано и ультрадисперсных порошков.

Ключевые слова: нанопорошки, наноматериалы, ультрадисперсные порошки, получение порошков.

Градируя наноматериалы, можно выделить четыре основных класса наноразмерных материалов.

*Первый класс* — это твердые материалы, размеры которых не превышают 100 нм. Это нанопорошки, нанопроволоки и нановолокна, очень тонкие пленки, толщина которых менее 100 нм, нанотрубки и т.д.

Во *второй класс* входят наноматериалы в диапазоне 1 мкм – 1 мм. К ним относятся проволоки, ленты, фольги.

*Третий класс* – это массивные, или другими словами, объемные наноматериалы, размеры изделий из которых составляют несколько нм, то есть находятся в макродиапазоне.

Здесь можно выделить однофазные и многофазные в микроструктуре материалы. Первые однородны, их структура, находящаяся в состоянии далеко от равновесия, и/или химический состав изменяется по объему материала только на атомном уровне. Сюда входят стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Многофазные же микроструктурно неоднородные, состоящие из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом. Это, например, материалы на основе сложных металлических сплавов [1].

*Второй и третий классы* наноматериалов входят в более узкие определения *нанофазных* или *нанокристаллических материалов* [2, 3].

*Четвертый класс* включает в себя композиционные материалы, имеющие в содержании компоненты из наноматериалов. В качестве компонентов могут выступать наноматериалы из *первого* (например, композиты с наночастицами или нановолокнами) и *второго класса* (композиты упрочненные волокнами или частицами с наноструктурой).

Как известно, наночастицы имеют размерность менее 100 нм (**рис. 1**).

Около половины всех получаемых нанопорошков имеет размер менее 30 нм. Девять процентов таких порошков имеют диаметр более 100 нм. Ультрадисперсные порошки — порошки с частицами диаметром менее 25–30 нм. Большинство производителей предлагают порошки диаметром от 5 до 100 нм. При определении цены важен больше не размер частиц, а чистота и однородность [4–6].

Сегодня разработано огромное количество методов получения порошков наноразмеров, что обусловлено разнообразием состава и свойств наноматериалов и позволяет расширить ассортимент данного класса веществ, создавать новые, уникальные образцы.

Методы получения нанопорошков должны соответствовать основным требованиям:

1) метод должен гарантировать получение наноматериалов с определенными формой и размером частиц или зерен, при этом необходимо достаточно узкое их распределение по размерам;

2) метод должен гарантировать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;

3) метод должен обеспечивать временную стабильность наноматериалов, защиту поверхности частиц от самопроизвольного окисления и спекания в процессе изготовления;

4) метод должен быть высокопроизводителен и экономичен [1, 3, 6].

На данный момент не существует метода, удовлетворяющего всем требованиям. В зависимости от метода получения такие характеристики наноматериалов, как средний размер и форма частиц, их гранулометрический состав, содержание в них примесей, величина удельной поверхности и др., могут колебаться в весьма широких пределах. Так, нанопорошки в зависимости от метода и условий изготовления могут иметь сферическую, хлопьевидную, чешуйчатую, игольчатую или губчатую форму; аморфную или мелкокристаллическую структуру [1, 4–6].

Существует четыре метода получения ультрадисперсных порошков (**рис. 2**). **Химические.**

Химические методы получения наноразмерных материалов можно разделить на две категории. К первой относятся методы, где наноматериалы получают по той или иной химической реакции с участием определённых классов веществ. Это осаждение, процессы термической диссоциации или пиролиза, плазмохимический синтез. Последним получают порошки тугоплавких металлов W, Mo, Ni. Во вторую можно отнести различные варианты электрохимических реакций: широкоприменяемое вакуумное осаждение, электроосаждение, электролиз (таким методом получают примерно 30 металлов).

Химические методы получения нанопорошков, несмотря на свою сложность процессов и оборудования, отличаются высокой производительностью, малым размером и сферической формой частиц. Одни из распространенных химических методов показаны и описаны на **рис. 3** [4–8].

**Физические.**

К физическим методам получения ультрадисперсных материалов относятся методы распыления, процессы испарения–конденсации, вакуум–сублимационная технология, спиннингование, электрический взрыв, методы превращений в твёрдом состоянии (**рис. 4**) [4–5, 8–10]. Распространены способы получения порошков вакуум–сублимационной технологией, контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния. Получение углеродных нанотрубок осуществляется методом термического распыления в плазме дугового разряда графитовых электродов [11].

Достоинствами физических способов измельчения являются малый разброс частиц по размерам и высокое качество. Из недостатков такого метода можно выделить трудности в получении порошков: это относительно длительное время, сложности оборудования, многостадийность.

#### **Биологические.**

Наноматериалы в современном мире могут быть получены из ряда биологических объектов (**рис. 5**) [8, 12].

Природа использует наноразмерные материалы уже на протяжении миллионов лет, свойства которых вырабатывались эволюционным путём в течение длительного времени. Процесс биоминерализации заключается в действии механизмов тонкого биологического контроля. В итоге производятся материалы с чётко определёнными характеристиками и относительно высоким уровнем оптимизации их свойств, особенно по сравнению со многими синтетическими наноразмерными материалами. Также наноматериалы, полученные биологическими методами, могут быть исходным материалом для некоторых стандартных методов синтеза и обработки наноматериалов и в ряде технологических процессов [12].

Биологические методы плохо изучены, а те, что достаточно исследованы в лабораторных условиях, применяться в промышленности полноценно пока не могут. Однако порошки, полученные биологическим способом, отличаются однородной структурой и чистотой.

#### **Механические.**

Основой так называемого механосинтеза, то есть механического измельчения, является механическая обработка твёрдых тел. В процессе механического воздействия возникает поле напряжений и последующе релаксирует только лишь в момент соударения частиц и в короткое время после него. Стоит обратить внимание на то, что процесс происходит не во всей массе твёрдого тела, а только там, где происходит образование и релаксация поля напряжений. Благодаря импульсности и локальности в малых областях материала в течение небольшого промежутка времени сосредотачиваются немалые нагрузки. Это приводит к возникновению в материале дефектов, напряжений, полос сдвига, деформаций, трещин. В результате процесса ускоряется массоперенос и перемешивание компонентов, активизируется химическое взаимодействие твёрдых реагентов, может быть достигнут более высокий уровень взаимной растворимости некоторых элементов в твёрдом состоянии, по сравнению с достижением ее в равновесных условиях.

К положительным качествам механического способа относятся

сравнительная простота технологий и установок, возможность получения порошков в большом количестве из различных материалов и сплавов. Но есть возможность загрязнения измельчаемого порошка истирающими материалами, также возникают трудности получения порошков определенной формы и с узким распределением частиц по размерам, сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения (рис. 6) [8, 12–14].

В последние годы создаются методы получения нанопорошков с использованием механического воздействия различных сред. Особо популярны в этой области кавитационно–гидродинамический, вибрационный способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком и детонационный синтез. Распространены методы интенсивной пластической деформации: кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование, метод всестороннейковки и прочее [14].

Измельчение материалов в мельницах различного типа широко использовалось и до эпохи нанотехнологий. При получении наночастиц требуются мельницы высокой мощности – атриторы и симолойеры – высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом – барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане [15].

В настоящее время основными и распространенными методами получения наноматериалов являются: осаждение из растворов, в том числе и вакуумное осаждение, разложение, кристаллизация аморфных сплавов, интенсивная пластическая деформация, плазмохимический синтез. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, ни один из них не является универсальным, так как наилучшим образом применим для вполне определенного круга веществ и материалов.

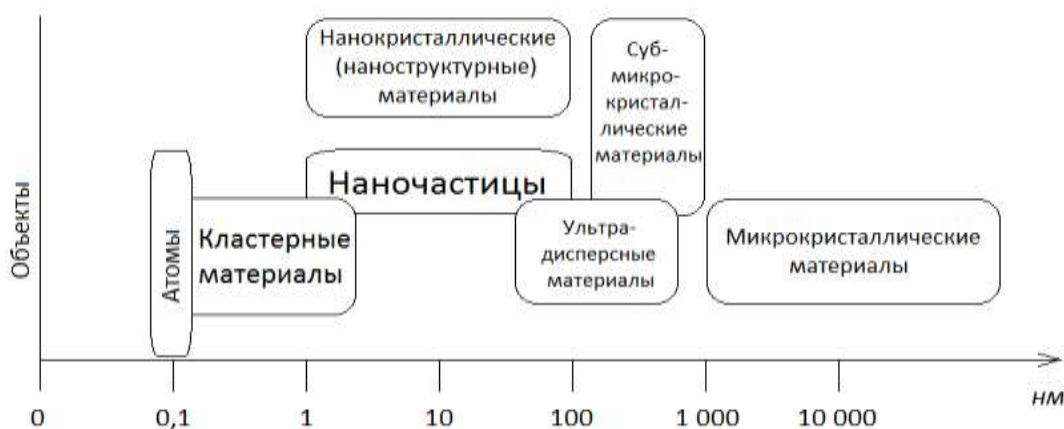


Рисунок 1 — Классификация размеров элементов структуры материалов.  
Характерные размеры

## Основные методы получения ультрадисперсных и нанопорошков

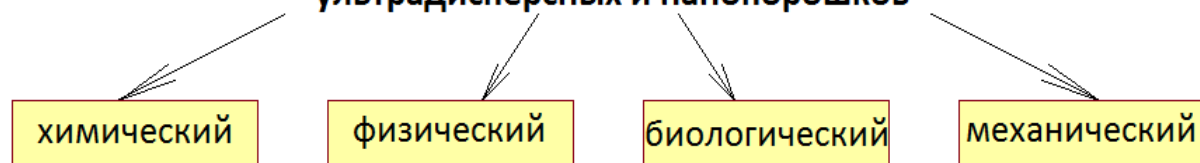


Рисунок 2 — Классификация основных методов получения порошков

<b>химический</b>	<i>ДОСТОИНСТВА</i>	<i>НЕДОСТАТКИ</i>
<b>Золь–гельный</b> сочетает процесс химической очистки с процессом восстановления и основан на осаждении из водных растворов нерастворимых металлических соединений в виде геля с последующим их восстановлением.	Высокая степень гомогенизации исходных компонентов, высокая степень чистоты продуктов; возможность получения разнообразных нанопорошков	Сложность аппаратурного оформления
<b>Восстановление</b> металла из оксидов. В качестве восстановителей используются газы, металлы, гидриды металлов. Исходное сырье — оксиды, руды, концентраты, продукты металлургического производства.	Дешевизна, получение высокочистых порошков, экономичный способ получения.	Влияние состава и свойства исходного материала на размер получаемого порошка, загрязнение порошка восстановителем.
<b>Лазерная абляция</b> — испарение материала под действием импульсного лазерного излучения, впоследствии конденсирующегося в виде частиц.	Вариативность получаемых веществ, высокая плотность структур.	Необходимость использования специального сложного оборудования.
<b>Электроосаждение</b> заключается в осаждении металлического порошка из водных растворов солей при пропускании постоянного тока.	Значительно высокая скорость нанесения Me, низкая стоимость по сравнению с другими металлическими катализаторами.	Обязательное использование нанотрубок, для хранения и размещения наночастиц.

Рисунок 3 — Химические методы получения нанопорошков

**Физический***ДОСТОИНСТВА**НЕДОСТАТКИ*

<b>Распыление</b> струи жидкости (воды, спирта, ацетона, ацетальдегида), которая разбивается в мелкие капли потоком сжатого инертного газа (аргона или азота).	Экономично, высокопроизводительно, возможность получения большого количества получаемого порошка.	Широкое распределение частиц по размерам, нестабильность процесса распыления расплава, дисбаланс вращающихся масс диска.
<b>Испарение-конденсация</b> заключается в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, а затем резко охлаждается.	Непрерывность процесса получения порошка, однородность получаемого порошка.	Сложность формирования геометрии струи, ненадежность процесса управления.
<b>Электрический взрыв</b> проводится в аргоне или гелии под давлением в 0,1 - 60 МПа.	Возможность получения порошка нескольких веществ одновременно, относительная дешевизна метода, стабильная дисперсность получаемого порошка 50 – 80 нм.	Зависимость получаемого порошка от роста плотности тока и сокращения длительности импульса.
<b>Спиннингование</b> — закалка из жидкого состояния, в ходе которого получают тонкие ленты с помощью быстрого охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана.	Непрерывность процесса, температурный контроль подаваемого расплава, небольшой размер получаемого порошка: >400нм.	Нестабильность лужи расплава.

Рисунок 4 — Физические методы получения нанопорошков

**биологический***ДОСТОИНСТВА**НЕДОСТАТКИ*

<b>Ферритины</b> — класс белков, обеспечивающих для живых организмов возможность синтезировать частицы гидроксидов и оксифосфатов железа нанометрового размера.	Однородность. Широкое применение.	Диапазон 1-10мкм. Высокая стоимость.
<b>Магнетотактические бактерии и псевдозубы моллюсков</b> — использование линий магнитного поля Земли; использование «зубов», содержащих нанокристаллические иголки очень твердых материалов — генита и магнетита.	Не требует много оборудования.	Сложнодобываемы и труднодоступны. Малоэффективно.
<b>Микроорганизмы.</b> Бактериальное выщелачивание меди из сульфидных материалов и урана из руд; извлечение марганца, висмута, свинца, германия из бедных карбонатных руд, вскрывание тонко вкрапленного золота.	Можно миновать традиционные сложные и тяжелые технологические процессы, можно вскрыть тонко вкрапленный материал.	Узкий круг применения.

Рисунок 5 — Биологические методы получения нанопорошков

**механический***ДОСТОИНСТВА**НЕДОСТАТКИ*

<b>Механохимический способ.</b> Химические реакции инициируются или ускоряются механическим воздействием.	Простота, универсальность, возможность получения порошков сплавов, интерметаллидов, композитов.	Широкий диапазон размера, длительное время, загрязнение металла, высокая стоимость.
<b>Детонационный синтез</b> основан на использовании энергии взрыва, при этом достигается давление в сотни тысяч атмосфер и температуры до нескольких тысяч градусов.	Достигается огромное давление и температуры. Размер 4-5 нм.	Противоречие необходимости быстрого понижения остаточной температуры и максимально долгого сохранения повышенного давления.
<b>Кавитационно-гидродинамический метод.</b> Кавитационные эффекты приводят к разогреву как жидкостей, так и твердых тел.	Высокая разрушительная сила, высокая дисперсность.	Загрязнение материалов продуктами рабочих сред.
<b>Размол</b> проводится в шаровых, планетарных, вибрационных, вихревых, гироскопических, струйных мельницах, атриторах. Измельчение происходит в результате ударов и истирания.	Простота установок и технологии. Возможность получать материал в большом количестве.	Возможность загрязнения истирающими материалами. Сложность регулирования состава. Трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам.

Рисунок 6 — Механические методы получения нанопорошков

## Библиографический список

1. Алымов М. И., Зеленский В. А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. 52 с.
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Actamater. 2000. V. 48. P. 1–29.
3. Новые материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
4. Суздалев И. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. В 2 кн. М.: КомКнига, 2006. Кн. 2. 592 с.
5. Перспективные материалы. Структура и методы исследования / Под ред. Д. Л. Меерсона. Тольятти: ТГУ, МИСиС. 2006. 536 с.
6. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные



металлические материалы. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.

7. Сергеев. Г. Б. Нанохимия. М.: КДУ, 2007. 336 с.

8. Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. 363 с.

9. Морохов И. Д, Трусов Л.И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.

10. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1986. 368 с.

11. Андриевский Р. А, Глезер А. М. Название ст. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89, № 10. С. 91–112 .

12. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.

13. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.

14. Полянчиков Ю. Н. Нанотехнологии в машиностроении. М.: ООО "ТНТ", 2012. 779 с.

15. Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф., Ибрагимов И. М. Основы нанотехнологии в технике. М.: Академия , 2011. 240 с.

Титов Юрий Владимирович, ассистент кафедры металлорежущих станков и инструментов.

Адрес для переписки: [tyrin-88@mail.ru](mailto:tyrin-88@mail.ru)

Реченко Денис Сергеевич, доцент кафедры металлорежущих станков и инструментов. Кандидат технических наук.

Адрес для переписки: [rehenko-denis@mail.ru](mailto:rehenko-denis@mail.ru)

Попов Андрей Юрьевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедры "МРСиИ".

Демочко Анжелика Сергеевна, студент гр. КТО-161 машиностроительного института.

Адрес для переписки: [angela\\_das\\_97@mail.ru](mailto:angela_das_97@mail.ru)