

Трусов Герман Валентинович

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОСФЕР Ni
ИЗ РЕАКЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И СОЗДАНИЯ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ МИКРОСФЕР

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

- Научный руководитель** **Рогачёв Александр Сергеевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник ИСМАН
- Официальные оппоненты**
- Ассовский Игорь Георгиевич**
доктор физико-математических наук, и.о. заведующего лабораторией
физики горения твердых топлив имени Я.Б. Зельдовича, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, г. Москва
- Зеленский Виктор Александрович**
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории физикохимии поверхности и ультрадисперсных
порошковых материалов, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва
- Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«**Федеральный исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук**»,
г. Черноголовка

Защита диссертации состоится « 28 » июня 2023 года в 10.00 на заседании диссертационного
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/trusov.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна
д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Нанотехнология - быстро развивающаяся отрасль науки, которая может быть применена во многих областях из-за ее междисциплинарного характера, а особенно при получении металлических наночастиц. Совокупность такого рода наночастиц относится к группе материалов с потенциально широким спектром применений, а их свойства напрямую зависят от формы и структуры. Уменьшение размера частиц до наноуровня приводит к возрастанию относительной доли поверхностных атомов и проявлению квантовых размерных эффектов, в связи с чем металлические наночастицы приобретают уникальные свойства, позволяющие применять их в оптических, электронных, каталитических, магнитных и других функциональных материалах. В последнее время таким комплексом свойств обладают наноразмерные частицы переходных металлов (Fe, Co, Ni и др.), представляющие большой интерес в связи с их относительно высокой химической активностью.

Никелевые наночастицы используются в качестве добавки в консистентных смазках, теплопроводящих пастах, при спекании металлокерамики, производстве электродов или в качестве катализатора многочисленных химических реакций. Для получения наночастиц никеля широко применяются следующие методы: фотолитическое восстановление, сонохимический метод, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), метод мокрой химии, гидротермальный метод, метод зеленой химии, метод микроэмульсий и другие. В России и во всем мире продолжается поиск новых методов синтеза с целью минимизации затрат, уменьшения количества стадий процесса и времени синтеза, масштабируемости методов для промышленного использования, а также получения частиц заданной формы.

Перспективным новым методом производства наночастиц является синтез горением растворов (СГР). Данный метод уникален своей простотой и эффективностью, заключающимися в синтезе кристаллических упорядоченных наноматериалов различного фазового состава за одну технологическую стадию. Однако способ имеет существенный недостаток, связанный со сложностью контролирования морфологии и структуры синтезируемых материалов. Для решения данной проблемы в диссертационной работе был разработан модифицированный метод пиролиза аэрозолей, основанный на комбинации СГР и пиролиза аэрозолей, который позволил расширить спектр производимых структур до наноструктурированных микросфер.

Развитие методов производства сферических порошков стимулирует огромный потенциал развития способов создания пористых материалов для их функционального применения. Пористые структуры получают путём спекания порошков с использованием извлекаемых темплатов и порообразователей или ограничением давления и температуры процесса. Для повышения прочности межчастичных контактов и контроль структуры стенок пор используют методы спекания с приложением электрического поля.

Один из перспективных методов – искровое плазменное спекание (ИПС) прочно вошло в лабораторную и производственную практику как метод спекания, предлагающий инструменты для контроля микроструктуры и фазового состава спеченного материала путём воздействия импульсного постоянного тока и давления. Основной идеей разработки метода ИПС был путь сохранения мелкозернистой структуры спеченного материала при одновременном устранении пористости для достижения высокой относительной плотности. Однако недавно был признан потенциал устройств ИПС для изготовления пористых материалов, причем гибкость процесса с точки зрения выбора скорости нагрева и режима нагрева является основным преимуществом по сравнению с другими способами спекания.

Преимущество производимых методом ИПС материалов заключается в том, что современная промышленность пока не способна производить высокопористые материалы с

ячейками микроскопического масштаба, что значительно уменьшает их вариативность для широкого применения в различных областях катализа, микроэлектроники, электромагнитных и шумопоглотителей, фильтрации и тд. В связи с большими размерами промышленно-производимых ячеек металлического пористого материала более 8 мм нельзя его масштабировать на малогабаритные объекты. Предлагаемый способ получения наноструктурированных высокопористых материалов позволит занять эту нишу и обеспечит методам производства ячеистых металлических материалов более передовые позиции на рынке сбыта, а созданные научные основы данного метода позволят расширить методологические принципы ИПС спекания.

Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью разработки нового подхода и научных основ синтеза наноструктурированных металлических микросфер включая способ создания высокопористых материалов на их основе методом ИПС.

Цель работы

Цель работы состоит в создании научных основ нового метода синтеза наночастиц, основанном на комбинации методов горения растворов и пиролиза аэрозолей, получение этим методом наноструктурированных полых микросфер никеля, их использование для создания высокопористых материалов, исследование их физических и каталитических свойств, для дальнейшего применения в качестве катализаторов, теплоизолирующих и экранирующих электромагнитное высокочастотное излучение материалов.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработка макрокинетической модели синтеза полых микросфер Ni из аэрозольных капель, содержащих раствор нитрата никеля (окислитель) и глицина (горючее), позволяющей оценить характерные времена процесса и предложить механизм формирования полых наноструктурированных микросфер.
2. Экспериментальное исследование закономерностей формирования микросфер в специально разработанном оригинальном трубчатом реакторе с непрерывным потоком инертного газа-носителя аэрозоля. Установление влияния соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы синтеза на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей.
3. Исследование структуры и механизма пиролиза реакционного геля, образованного нитратом никеля и глицином, разработка макрокинетической модели формирования полых микросфер из частиц геля.
4. Исследование *in situ* динамики образования кристаллических фаз продуктов реакции в волне горения с использованием метода динамической рентгенографии.
5. Получение высокопористых металлических материалов путём консолидации микросфер никеля методом искрового плазменного спекания;
6. Исследование каталитических, механических, электропоглощающих, магнитных, теплофизических свойств полученных порошков Ni и высокопористых материалов.

Научная новизна работы

1. По результатам экспериментального исследования закономерностей формирования микрочастиц в трубчатом проточном реакторе впервые определено влияние соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы газа-носителя на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей. Показано, в частности, что полые микросферы Ni с наноструктурированными оболочками формируются при температуре выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в неокислительной атмосфере (Ar, N₂).
2. Впервые исследованы микроструктура и атомно-кристаллическая структура реакционного геля, образующегося из водного раствора нитрата никеля и глицина. Показано, что вначале

- образуется гель с аморфной структурой, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.
- Исследован механизм пиролиза реакционного геля методами ДСК и МС; с помощью динамической рентгенографии определена динамика образования кристаллических фаз продуктов реакции *in situ* в волне горения частиц реакционного геля. На основании полученных результатов разработана новая макрокинетическая модель формирования полых микросфер из частиц геля.
 - Впервые с помощью искрового плазменного спекания без нагрузки полых никелевых микросфер получены материалы с пористостью до 92% и установлен механизм формирования высокопористых структур в данных системах, заключающийся в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.
 - Установлено, что полые металлические микросферы никеля после пропускания электромагнитного СВЧ-излучения обладают магнитными потерями в пределах диапазона 1-15 ГГц с максимумом магнитных потерь расположенным на частоте 4 ГГц, отнесённому к ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках, сравнимому по поведению с тонкими плёнками с учётом влияния сферической геометрии, что позволяет их считать перспективным материалом для экранирования электромагнитного излучения;
 - Установлено, что полые металлические микросферы никеля в процессах паровой конверсии этанола обладают высокой каталитической активностью при низкой температуре 250°C и высокой селективностью по водороду ~ 50%, а композитные нанопорошки Ni/Al₂O₃, обладают каталитической стабильностью на протяжении двух десятков часов.
 - Выявлен механизм разрушения спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%. Впервые определена прочность на сжатие отдельных микросфер методом наномеханического тестирования с одновременным наблюдением в просвечивающем электронном микроскопе; результаты показали, что модуль упругости и предел прочности отдельной микросферы выше, чем у спеченного высокопористого материала.
 - Установлено, что температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер никеля составляет 4,2 мм²/с, что в 5 раз ниже, чем температуропроводность беспористого никеля (22 мм²/с), а теплопроводность примерно в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля (89,8 Вт/(м*К)), что указывает на возможность создания данным методом металлических теплоизолирующих материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные данные о закономерностях и механизмах горения реакционных гелей и аэрозолей, образующих твердые продукты, вносят вклад в теоретические основы физики и химии горения водных растворов, содержащих органическое горючее и неорганический окислитель.

2. Исследования микроструктуры и атомно-кристаллической структуры реакционных гелей, показывающие формирование новых аморфных и кристаллических энергетических материалов, позволяет по-новому взглянуть на механизмы физико-химических превращений, происходящих в процессе синтеза широкого круга материалов методами горения растворов и гелей.

3. Разработанный и запатентованный модифицированный одностадийный метод синтеза полых металлических микросфер никеля Ni комбинацией методов горения растворов и пиролиза аэрозолей имеет практическое значение для изготовления защитных экранов от СВЧ излучения в диапазоне 1-15 ГГц, катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью что позволяет рекомендовать их для промышленного использования, в том числе замены

дорогостоящих импортных катализаторов.

4. Разработанный и запатентованный новый способ создания материала пористостью до 92%, на основе полых микросфер никеля, консолидированных методом искрового плазменного спекания может быть использован для создания легких и прочных материалов и изделий (модуль Юнга 0.4 ГПа при пористости 92% и удельном весе 0,7 г/см³ и др.), обладающих хорошими теплоизолирующими свойствами (в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля) при нормальной и повышенной температуре.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Исследование формирования полых микросфер Ni с наноструктурированными оболочками при температурах выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в неокислительной атмосфере (Ar, N₂).
2. Исследование образования геля с аморфной структурой из водного раствора нитрата никеля и глицина, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.
3. Изучение механизма формирования полых микросфер в данных системах, заключающегося в постепенном уменьшении капель водного аэрозоля реакционного раствора по мере прохождения высокотемпературной зоны трубчатой печи за счёт приповерхностного испарения воды и повышении концентрации растворенных в ней веществ, которое приводит к формированию осадка в виде наноразмерных твердых частиц реакционного комплекса на поверхности микросферы. Если температура печи выше критического значения ($\geq 500^\circ\text{C}$), то одновременно с разложением прекурсоров инициируется газофазная экзотермическая реакция в каждой капле (микрореакторе).
4. Исследование возможности получения методом искрового плазменного спекания высокопористых металлических материалов на основе микросфер никеля пористостью до 92%, с сохранением сферичности исходного порошка и достижением 100% межчастичного взаимодействия между исходными микросферами в составе конечного материала после применения температурного воздействия $\geq 400^\circ\text{C}$, временной выдержкой ≥ 1 с, приложением давления с помощью пуансонов на нанопорошок металлов $\leq 0,8$ МПа, со скоростью нагрева и охлаждения 10 – 600 °C/мин и с сохранением исходного фазового состава.
5. Изучение механизма формирования высокопористых структур в данных системах, заключающегося в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.
6. Определение прочности и механизма разрушения отдельных микросфер и спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%.
7. Изучены каталитические, механические, электропоглощающие, теплофизические, магнитные, свойства полученных порошков Ni и высокопористых материалов на его основе.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Трусова Г.В. «Научные основы высокотемпературного синтеза наноструктурированных микросфер Ni из реакционных аэрозолей и создания высокопористых материалов путем искрового плазменного спекания микросфер» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»:

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы горения и

- высокотемпературного пиролиза реакционных аэрозолей, структурообразования продуктов горения, структуры реакционных комплексов, синтеза материалов методом горения растворов;
- областям исследования паспорта специальности, в частности:
 - ✓ пункт 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, ... экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений»;
 - ✓ пункт 5 «...химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; экспериментальные методы исследования химической ... динамики»;
 - ✓ пункт 7 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, ... связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, ... термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения...»;
 - ✓ пункт 8: «Процессы аналоги горения, ... процессы горения ... в устройствах и аппаратах для ... получения веществ и продуктов; управление процессами горения ...».

Апробация работы

Основные результаты и материалы диссертации были представлены на 17 научных всероссийских и международных конференциях: XXII, XXIII, XXIV и XXVIII Международных конференций студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» 2015, 2016, 2017, 2021; XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014); XIII, XIV и XV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis 2015, 2017 и 2019; Nanotechnologies of Functional Materials (NFM'16), PROCEEDINGS of the International Scientific and Technical Conference 2016; The Fifth International Scientific Workshop «Advanced Technologies of Materials Field-Assisted Consolidation» 2016; III International Conference Nonisothermal Phenomena & Processes: from Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics 2016; Ежегодная научная конференция ИСМАН 2018; Синтез и консолидация порошковых материалов (SCPM-2018); IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2019; 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси 2020; 12 Международный симпозиум. Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы 2021.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 24 печатных работ, в том числе 3 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 19 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Вклад автора состоит в личном выполнении всех экспериментальных исследований в рамках диссертационной работы и в его активном участии в постановке целей и задач исследования. Синтезы, спекания и исследование всех порошков и материалов, описанных в работе, проведены лично автором. Автор принимал непосредственной участие в исследовании структуры и свойств полученных продуктов и материалов. Результаты работы представлялись автором на российских и международных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием современного комплекса научно-лабораторного оборудования, современных физико-химических методов анализа и высоким теоретическим уровнем исследований с сопоставлением экспериментальных результатов с данными других отечественных и зарубежных авторов. Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых

научных журналах, а также двумя патентами на способ получения полых наноструктурированных микросфер металлов и высокопористых материалов на их основе.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных литературных источников и 2 приложений. Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 11 таблиц, 92 рисунка. Список использованной литературы содержит 246 источников.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СГР – синтез горением растворов; СГРА – синтез горением реакционных аэрозолей; ИПС – искровое плазменное спекание; СЭМ и ПЭМ – сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; ДРФА – динамический рентгенофазовый анализ; ОКР – область когерентного рассеяния; ДСР – динамическое светорассеяние; БЭТ – метод измерения удельной поверхности материалов низкотемпературной адсорбцией азота.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

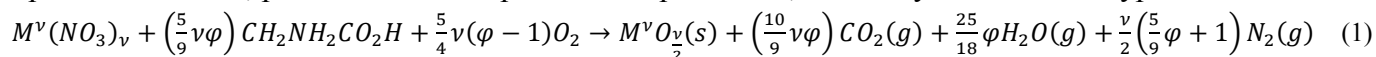
Во введении обоснована актуальность темы диссертации, поставлены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость исследования.

В первой главе представлен литературный обзор по тематике работы в котором описаны различные физико-химические методы синтеза нанокристаллических порошков никеля, приведены их преимущества и недостатки. Отмечается, что наибольшее распространение получили жидкофазные методы синтеза нанопорошков никеля, а именно соосаждение, метод микроэмульсий, сольвотермический синтез и золь-гель-синтез. В свою очередь методы, основанные на термическом разложении исходных компонентов солей металлов в классическом режиме или пиролизом аэрозолей, также представлены как перспективные методы получения высококристаллических наноструктурных порошков металлического никеля. Показано, что несмотря на свои преимущества, упомянутые методы синтеза не соответствуют тем принципам, на которых строятся современные производства, а именно малостадийность процессов, масштабируемость, экономичность.

Отдельно рассмотрен метод СГР, являющийся одним из производных классического твердофазного метода Самораспространяющегося Высокотемпературного Синтеза (СВС), который позволяет на основе недорогих компонентов и с очень высокой скоростью синтеза получать большие объёмы высокоомогенизированных порошков необходимого размера и состава. Принимая во внимание динамику использования СГР в рамках развития энергоэффективных технологий, было предложено объединить сильные стороны двух методов синтеза СГР и пиролиза аэрозолей с целью улучшения качества получаемых порошков путём контроля их морфологии и структуры. Помимо оценки методов синтеза порошков на основе никеля в литературном обзоре описаны методы производства высокопористых материалов на его основе, а также области их применения. Обзор представленных технологий показал возможности для расширения спектра применяемых методов, тем самым обозначив создание нового способа с меньшим количеством стадий получения высокопористых материалов на основе полых микросфер никеля.

На основе анализа литературных данных показана перспективность разработки нового энергоэффективного технологического метода и научных основ получения металлических микросферических нанопорошков никеля, прочных высокопористых материалов на его основе и сформулированы цели и задачи исследования в рамках диссертации.

Во второй главе описаны объекты исследования и приведена характеристика синтезируемых порошков и компактных материалов. Для исследования влияния соотношения горючего к окислителю в реакционных растворах на фазовый состав продукта, образующегося в процессе синтеза, расчет исходных реагентов проводили, используя химическое уравнение:



где ν – валентность металла, φ – коэффициент, характеризующий отношение молей горючего к окислителю ($\varphi=1$ – стехиометрический состав; $\varphi>1$ – избыток горючего; $\varphi<1$ – недостаток горючего).

Синтез порошков методом СГРА проводился на установке (рисунок 1). В качестве прекурсора металла использовался нитрат никеля, горючего – глицин (оба в виде 1 М растворов).

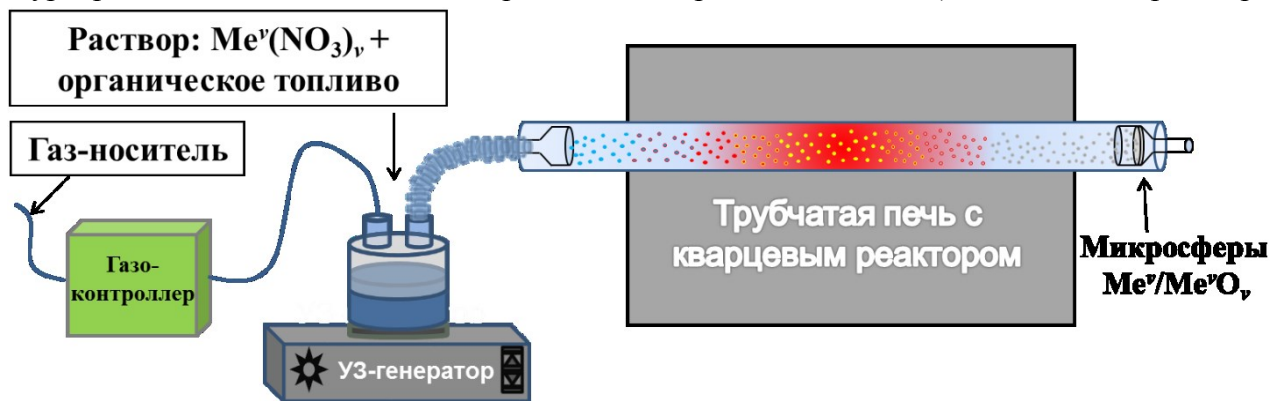


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Реакционная смесь с общей концентрацией реагентов 0,5 М, помещалась в рабочую камеру ингалятора, после распыления аэрозоль водного раствора, поступал в трубчатую печь с потоком газа-носителя со скоростью 1 – 4 л/мин. На выходе из трубчатой печи аэрозоль продуктов реакции улавливался стеклянным пористым фильтром Шотта подсоединённым к водоструйному насосу.

Приведена схема установки ИПС для получения компактных материалов. При получении высокопористых образцов усилие на пуансоны не прикладывалось, то есть происходило свободное спекание без внешней нагрузки (для плотных образцов использовалось давление – 0,8 МПа).

Описаны методы и установки для анализа физико-химических и функциональных свойств полученных порошков и материалов: РФА с расчётом ОКР по формуле Шерера, ДСР, СЭМ и ПЭМ, ДРФА, БЭТ, метод времяпролетной спектроскопии, ИК спектроскопия, установка для испытания на одноосное сжатие материалов, установка по исследованию каталитической активности и селективности образцов в реакции разложения этанола, установка по измерению СВЧ магнитной проницаемости композитных материалов в коаксиальной измерительной ячейке.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния различных параметров СГРА на структуру и фазовый состав микросферических порошков Ni, а также композиционного материала Ni/Al₂O₃ (результаты описаны в полной работе). Проведен анализ особенностей синтеза СГРА в сравнении с традиционным СГР. Показаны особенности консолидации металлических порошков, полученных методами СГРА и СГР, при их спекании на установке ИПС.

Установлено, что основными параметрами СГРА, влияющими в широких пределах на фазовый состав, размер частиц и кристаллитов продуктов, являются: природа и скорость газа-носителя ($V_{возд}$), концентрация исходных растворов реагентов ($C_{Ni^{2+}}$), φ и температура трубчатой печи. В таблице 1 представлены диапазоны исследованных значений параметров синтеза и результаты анализа продуктов. На основании термодинамических расчётов было выбрано $\varphi = 1,5$, обеспечивающее максимальную температуру горения при прохождении экзотермической реакции между компонентами реакционного раствора.

Таблица 1 – Оптимизация синтеза горением реакционных аэрозолей.

Этап	Газ-носитель	$C_{Ni^{2+}}$, М	ϕ	$T_{печи}$, °С	РФА, фазы	ОКР, нм	ДСР, нм
1	воздух	0,05 - 3	1,5	700	NiO	8 - 17	540 - 697
2	воздух	1	0,5 - 2	700	NiO	14	900
3	воздух	1	1,5	600 - 1100	NiO	14 - 27	1168 - 674
4	Ar	1	1,5	700	Ni / NiO	4 / 11	-
	Ar	1	1,5	1100	NiO	27	-
	N ₂	1	1,5	700	Ni / NiO	5 / 12	-
	N ₂	1	1,5	1100	Ni / NiO	18 / 27	-
5	Ar / N ₂	1	2	600 – 700	Ni	9 - 24	965

При проведении первых трёх этапов оптимизации методом СГРА установлено, что продукты синтеза имеют сферическую морфологию (рисунки 2, а-г) и состоят из наноструктурированных частиц фазы оксида никеля NiO (рисунок 2, д). При этом увеличение концентрации исходного раствора способствует увеличению диаметра микросфер, а повышение температуры трубчатой печи к их уменьшению при обоюдном увеличении размеров кристаллитов. Данные эффекты проявляются из-за высокоскоростного испарения приповерхностного слоя капель аэрозоля в процессе его движения через высокотемпературную зону трубчатой печи. При постоянной температуре и концентрации раствора изменение параметра ϕ не приводит к существенным изменениям в продуктах синтеза. Это можно объяснить тем, что реакционной системе не хватает энергии для самоактивации даже при увеличении ϕ в 2 раза от стехиометрического и, следовательно, реакция проходит в обычном режиме разложения нитрата никеля без изменения размеров кристаллитов.

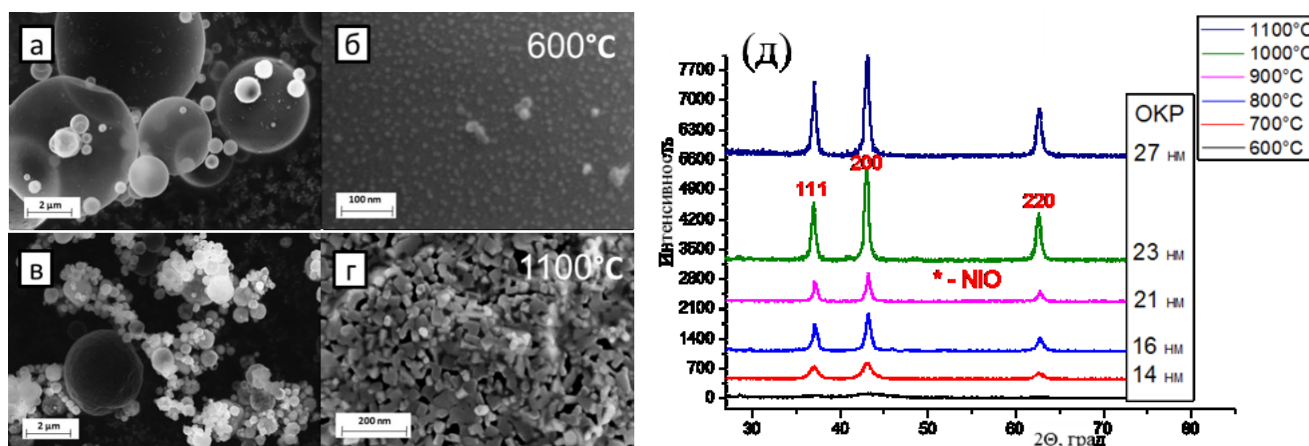


Рисунок 2 – Микроструктура и рентгенограммы (д) микросфер NiO, полученных при различной температуре трубчатой печи в атмосфере воздуха: а,б – 600 °С; в,г – 1100 °С;

На заключительном этапе методом СГРА проведена оптимизация параметров получения полых микросфер Ni. На основании проведённых синтезов был выбран оптимальный параметр соотношения горючее/окислитель ϕ равным 2, позволяющий обеспечить необходимую экзотермичность системы, и инертная атмосфера синтеза, создающая бескислородную среду, не позволяющую окисляться металлу до оксида. Как видно из рентгенограмм (рисунок 3) появление фазы металлического Ni происходит при температуре выше 500°C. При этом было проверено и утверждено, что изменение расхода газа-носителя в заданном диапазоне при низких скоростях 1 – 4 л/мин и синтезе в атмосфере воздуха или инертной атмосфере не приводит к изменениям ни диаметра, ни фазового состава микросфер.

На микрофотографиях СЭМ и ПЭМ изображены полые микросферы никеля (рисунок 3), полученные при 700°C, со средним распределением по размерам 1 мкм и достаточно большой для металлов удельной площадью поверхности $9 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$ по данным БЭТ. Анализ микросферы методом ПЭМ размером ~ 150 нм показал, что это плотноупакованный агрегат, состоящий из

кристаллитов размером 15-25 нм, что соответствует размеру ОКР 24 ± 4 нм, рассчитанных по формуле Шерера из рентгенограммы полученного образца.

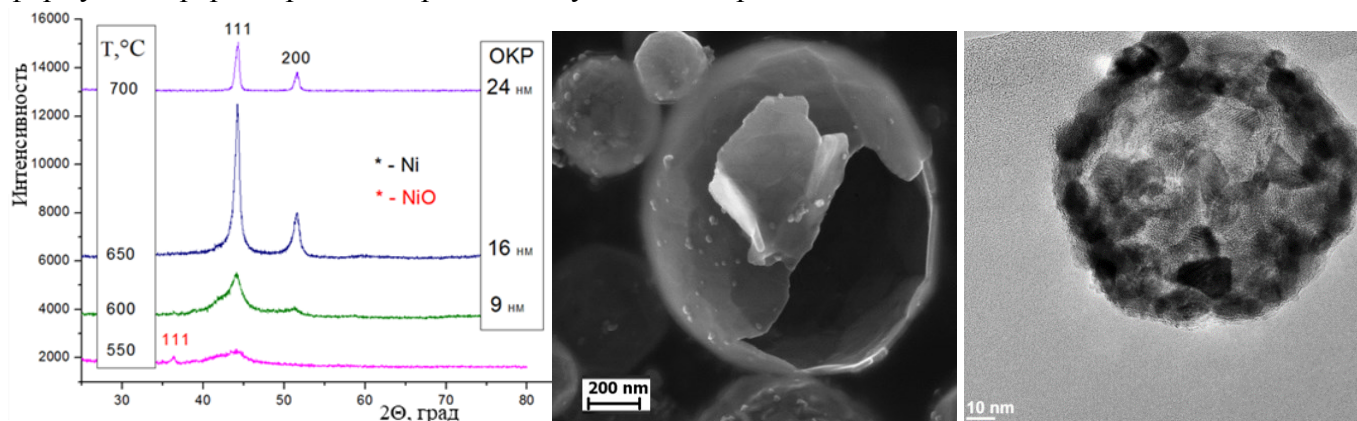


Рисунок 3 – Рентгенограммы и микрофотографии (микросферы Ni) продуктов смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – глицин полученных методом СГРА при разных температурах синтеза в атмосфере Ar ($\varphi=2$)

Для исследования функциональных свойств синтезируемых продуктов и материалов на их основе, наряду с полыми микросферами никеля был синтезирован нанопорошок никеля классическим методом СГР, используемый в качестве образца сравнения.

Синтезированный порошок методом СГР из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин (рисунок 4, а) при оптимизированном параметре $\varphi = 2$ для метода СГРА, как показано на рентгенограмме (рисунок 4, б), состоит из хорошо закристаллизованных фаз NiO и металлического Ni. При этом если использовать в диапазоне $\varphi = 1,25 - 1,75$, то продукт состоит из чистой фазы металлического никеля, который использовался в качестве образца сравнения ($\varphi = 1,5$). Образование высокотемпературной фазы оксида никеля происходит в следствии разогрева реакционной смеси до высокой температуры в волне горения, способствующее спеканию поверхности и образованию каркасной структуры (рисунок 4, в), что объясняет низкую удельную площадь поверхности для порошка $4 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$.

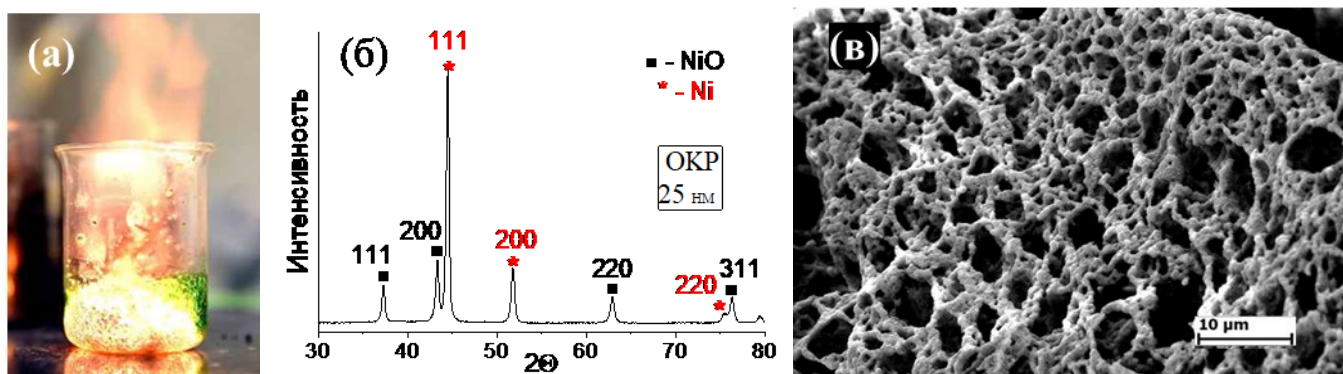


Рисунок 4 – Экзотермическая реакция в химическом стакане реакционных реагентов смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при $\varphi = 2$ (а), рентгенограмма (б) и микрофотография полученных фаз (в)

Наблюдая влияние различных параметров синтеза СГРА на изменение конечной микроструктуры, размеров микросфер и фаз получаемого продукта был проведён теоретический анализ данных. Установлено, что при замене воды в качестве распыляемого прекурсора на реакционный раствор разной концентрации $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин, среднее распределение диаметра генерируемого аэрозоля смещается с 3,3 мкм до 2 мкм. Дальнейшая эволюция реакционного аэрозоля после прохождения высокотемпературной зоны трубчатой печи в атмосфере воздуха и аргона приводит к уменьшению диаметра микросфер до 0,89 мкм и 0,96 мкм соответственно.

Для подтверждения экспериментальных данных проведен теоретический расчет капель аэрозоля реакционного раствора генерируемых УЗ-излучателем и синтезируемых микросфер после прохождения экзотермической реакции. Для оценки среднего диаметра образующихся

капель аэрозоля D используется модификация уравнения Кельвина, где длина волны λ капиллярных волн, вызванных периодическим вертикальным воздействием на водную поверхность, прямопропорциональна константе α , предсказанной по теории Ланга и приближённо равной 0,34:

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Используя параметры эксперимента для воды: $\sigma = 0,0728$ Дж/м², $\rho = 1000$ кг/м³, $f = 2640000$ Гц, расчетное значение ультразвукового диспергированного диаметра капель аэрозоля составляет $D = 2,17$ мкм. В зависимости от начальной концентрации раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, предполагая, что каждая капля превращается в микросферу и что во время распыления не происходит коалесценции, конечный диаметр микросфер Ni может быть рассчитан по формуле:

$$D_{\text{Ni}} = D \left(C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} \frac{\rho_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} \times M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где D_{Ni} - средний диаметр микросфер никеля, D - средний диаметр капли аэрозоля, $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$ - концентрация водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, а ρ_{Ni} и $\rho_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$ - плотность никеля и нитрата никеля, а M_{Ni} и $M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$ - молярная масса никеля и нитрата никеля.

Используя параметры проведённых экспериментов: $D = 2,17$ мкм, $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 0,5$ моль/л, $M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 182,7$ г/моль, $M_{\text{Ni}} = 58,7$ г/моль, $\rho_{\text{Ni}} = 8,902$ г/см³, $\rho_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 2,05$ г/см³, расчетный средний диаметр частиц Ni составляет 505 нм. Из полученных расчётов можно сделать вывод, что различия экспериментальных и теоретических данных могут быть связаны с приблизительными значениями, используемыми для поверхностного натяжения и плотности водного раствора, микропористостью микросфер, а также за счет слияния аэрозольных капель при движении частиц в потоке газа-носителя (эффекты турбулентности).

Таблица 2 – Параметры искрового плазменного спекания

№	Температура, °С	Время, мин	Давление, МПа	Плотность, г/см ³	Пористость, %
Микросферы Ni (СГПА)					
1	400	15	0	0,682	93
2	400	30	0	0,801	91
3	500	15	0	1,068	88
4	500	5	0	0,89	90
5	500	5	0,8	1,068	88
6	500	15	0	1,068	88
7	500	30	0	2,671	70
Порошок Ni (СГР)					
1	500	15	0,8	6,676	25
2	800	15	0,8	7,567	15

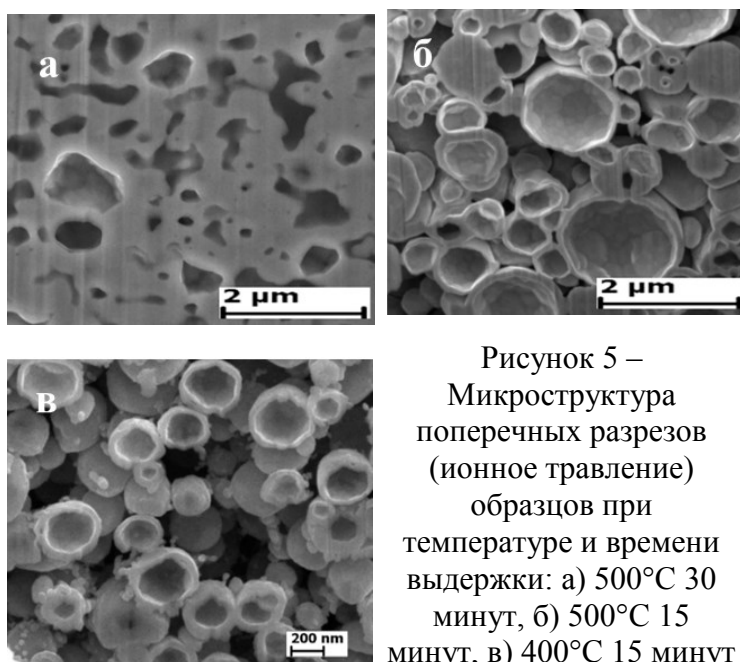


Рисунок 5 – Микроструктура поперечных разрезов (ионное травление) образцов при температуре и времени выдержки: а) 500°С 30 минут, б) 500°С 15 минут, в) 400°С 15 минут

На пути создания нового класса материалов, синтезированные порошки никеля в различных условиях (таблица 2) спекались методом ИПС. Спекание в течение 30 мин при температуре 500°С без давления приводило к разрушению микросфер по данным СЭМ, при этом образец обладает сравнительно низкой пористостью, равной 70% (рисунок 5, а, Таблица 2). При уменьшении времени спекания до 15 минут наблюдается припекание микросфер без их разрушения, пористость составляет 88% (рисунок 5, б, Таблица 2). Снижение температуры спекания до 400°С при длительности 15 мин позволяет получить консолидированный материал с

пористостью 93% (рисунок 5, в, Таблица 2). Сочетание открытой и закрытой пористости играет важную роль для получения материалов с заданными теплофизическими характеристиками.

После искрового плазменного спекания при температуре от 400 до 800°C и времени выдержки 15 мин образцы из порошков никеля, полученных методом СГР, не сохраняли свою форму и рассыпались, то есть спекания наночастиц и образования между ними перешейков для формирования прочной структуры не происходило. Однако при спекании данного порошка с приложением небольшого давления 0,8 МПа происходит его консолидация в конечный материал.

В четвёртой главе приведены результаты исследования механизма образования металлических микросфер Ni, синтезированных методом СГРА. Для понимания механизма образования микросфер были проведены исследования микросферического порошка, синтезируемого до начала экзотермической реакции в реакционной смеси при относительно низкой температуре печи 400°C и поликристалла, выращенного в течение весьма продолжительного времени (до 4-х лет) из реакционного раствора. На рентгенограмме образца полученного при пиролизе системы Ni(NO₃)₂ + глицин в начальной временной точке (рисунок 6, в) видно, что при температуре печи 400°C образуется рентгеноаморфный продукт представляющий собой обезвоженные капли твердой реакционной смеси диаметром от 0,5 до 2 мкм (рисунок 6, а).

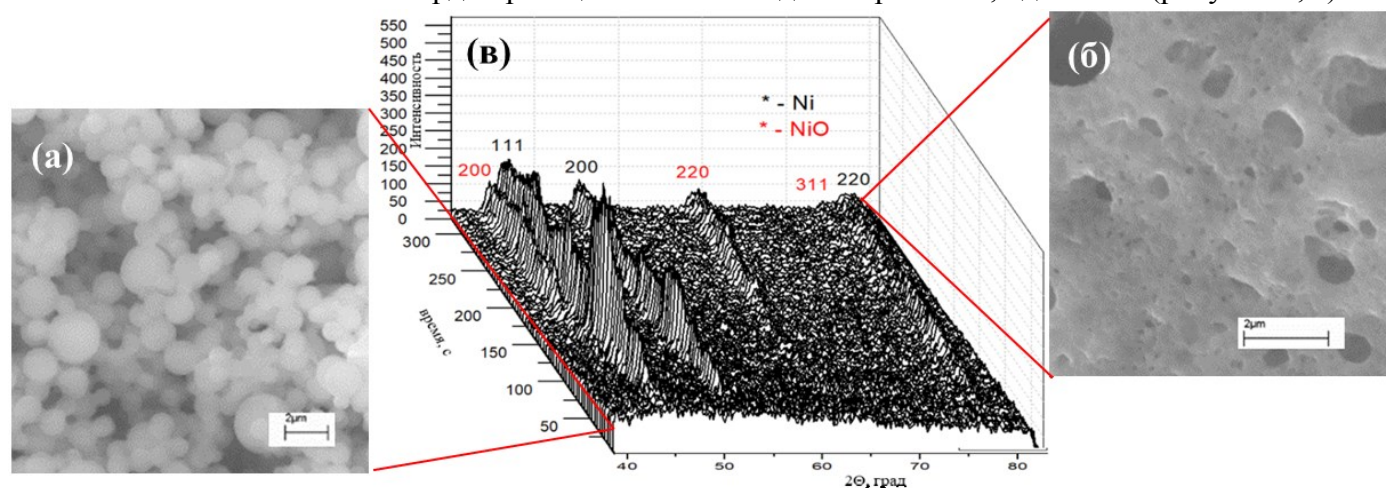


Рисунок 6 – Микрофотография рентгеноаморфной фазы микросферического порошка, полученной при 400°C (а) и микрофотография продукта её горения (б), (в) рентгенограммы ДРФА

Результаты ДРФА (рисунок 6, в) после прохождения волны горения по рентгеноаморфным микросферам показывают первоначальное образование фазы Ni и второстепенное NiO в виде пористой сплошной структуры (рисунок 6, б) похожей на пористую пену с размерами пор соизмеримыми с начальным диаметром поджигаемых микросфер.

Рентгеноструктурный анализ реакционной смеси, полученной при высушивании аэрозоля в трубчатой печи при температуре 400°C показал, что рентгеновские пики исходных реагентов полностью исчезают (рисунок 7, а-б), и осадок имеет практически рентгеноаморфную структуру (рисунок 7, в). В свою очередь при выращивании из такой же реакционной смеси ярко-зеленого гелеобразного реакционного материала с поликристаллической структурой (рисунок 7, д) наблюдается медленная кристаллизация геля, и на рентгенограммах появляются четкие дифракционные пики (рисунок 7, г).

Приведенные результаты позволяют предположить, что реакционный гель является новым энергетическим материалом с аморфной атомной структурой, которая медленно трансформируется в сложную (предположительно триклинную) кристаллическую структуру. Современные базы данных не позволяют расшифровать полученную рентгенограмму для полного описания получившейся структуры, что в свою очередь является подтверждением образования сложного глицин-нитратного комплекса [NiGly₃]⁻. В международных журналах до сих пор нет

точного подтверждения строения подобных комплексов нитрата никеля с глицином. Учёные из различных стран предлагают свои структурные формы образования подобных соединений через основное образование связей металла с карбоксилатным кислородом и только в некоторых случаях рассматривают образование пептидной связи через аминогруппу.

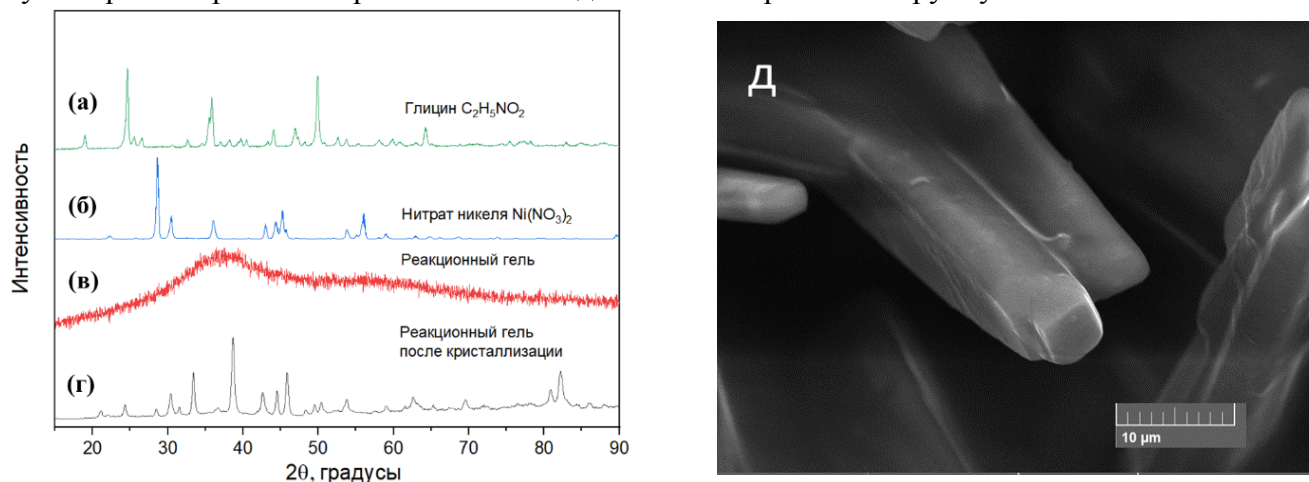


Рисунок 7 – Рентгенограммы исходных реагентов смеси (а) глицин; (б) нитрат никеля; (в) микросферы, состоящие из реакционного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин, полученные при 400°C , (г) поликристалл реакционной смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин и его микрофотография (д)

Исследования ИК-спектроскопии реагентов и продуктов в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин, доказали создание кислородно-водородных связей в группах атомов на поверхности микросфер. Спектры реакционной смеси, полученной при высушивании аэрозоля в трубчатой печи при температуре 400 , 450 и 500°C различны, так как комплекс нитрата никеля и глицина при термической обработке содержит разные соотношения воды к комплексообразователю – глицину.

Спектры показали, что полученные реакционные микросферы, синтезируемые при 400°C представляют собой набор колебательных мод как для нитрата никеля, так и глицина: 3357 см^{-1} ($\nu\text{H}_2\text{O}$), 3165 , 1492 и 1105 см^{-1} (νNH_3^+), 1593 см^{-1} (νCO_2^-), 1382 и 819 см^{-1} (νNO_3^-), 1447 и 1312 см^{-1} (νCH_2), 1033 см^{-1} (νCN^+), 909 см^{-1} (νCC). Кроме того, данные спектров указывают на формирование комплекса $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин с координированной карбоксилатной группой и некоординированным избытком лиганда в растворе. Полоса при 1663 см^{-1} обусловлена суммой согласованной и несогласованной протонированной карбонильной группы пептида, в то время как другая полоса при 1595 см^{-1} , обусловлена координированной карбоксилатной группой. Внедрение постороннего лиганда в внутри координационную сферу воды увеличивает константу скорости обмена следующей молекулы воды. Комплекс теряет устойчивую октаэдрическую конфигурацию, что облегчает деформацию внутренней сферы и перенос электрона на центральный атом. Это способствует преобразованию исходного водного реакционного раствора в гель с полной заменой молекул воды на молекулы глицина в ряду $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+ \rightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0 \rightarrow [\text{NiGly}_3]^-$.

Исследования микросферического порошка, синтезируемого при температуре печи 400°C и поликристалла методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДТА), термогравиметрии (ТГ) и динамической масс-спектрометрии (МС) на воздухе и в аргоне показали, что: 1) конечными газообразными продуктами в ходе экзотермической реакции являются газообразные продукты CO_2 , N_2 , H_2O по реакции 1; 2) по процентам остаточной массы конечным продуктом реакции является NiO с недоокисленными частицами Ni внутри агломератов порошка; 3) экзотермическая реакция возникает при температуре 350°C в случае разогрева поликристалла и микросферического реакционного порошка на воздухе, в аргоне же смещается в область более низких температур 200°C и 300°C соответственно, что объясняется более высокой теплопроводностью газа аргона. Полученные данные позволяют сделать вывод, что механизм разложения сложного комплекса, наблюдаемый в данной работе для разных видов реакционных

гелей, полностью отличается от механизмов разложения отдельных молекул глицина и нитрата никеля. Следовательно, реакционные гели не являются механической смесью глицина и нитрата.

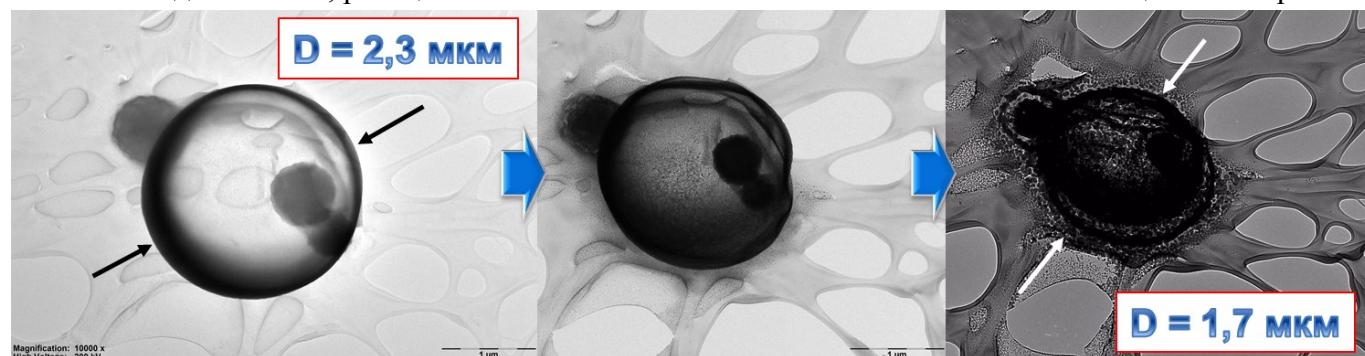


Рисунок 8 – Эволюция наноструктуры частицы геля в процессе нагрева в ПЭМ

Для прямого наблюдения процесса формирования наночастиц твердого продукта были проведены эксперименты по нагреву отдельных реакционных микросфер в колонне ПЭМ с одновременным наблюдением микро- и нано-структуры. По микрофотографиям эволюции микросферы (рисунок 8) в ходе данного эксперимента можно наглядно подтвердить, что после прохождения волны кристаллизации по поверхности микросферы реакционного геля происходит уменьшение её диаметра с 2,3 мкм до 1,7 мкм и формируется сферический каркас из Ni наночастиц (как и при пролёте через высокотемпературную зону трубчатой печи).

Общая схема процесса синтеза горения раствора в аэрозоле представлена на рисунке 9. На первом этапе капли со средним диаметром 2 мкм, которые состоят из реакционного раствора нитрата металла и глицина, поступают на вход трубчатой печи, где начинается их предварительный нагрев. При повышении температуры на второй стадии в зоне прогрева трубчатой печи вода из капель начинает испаряться, в результате чего концентрация растворенных в ней веществ повышается. Когда концентрация достигает предела растворимости, растворенные вещества выпадают в осадок в виде наноразмерных твердых частиц реакционного комплекса. Постепенно, по мере удаления воды, диаметр капли уменьшается, количество наночастиц на ее поверхности растет, и они формируют жесткий каркас в виде пористого сферического слоя на поверхности.

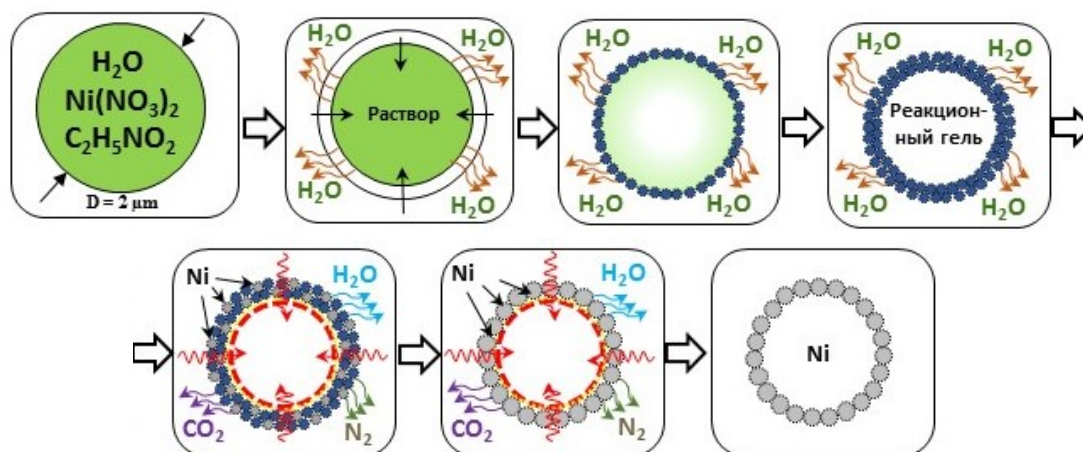


Рисунок 9 – Схема эволюции капли реакционного раствора и формирования полый микросферы

В дальнейшем испарение воды происходит через этот пористый слой, внешний диаметр которого не изменяется, а толщина растет. Так образуются сферические микросферы реакционного геля, полые внутри. Если температура печи выше критического значения ($\geq 500^\circ\text{C}$), то одновременно с разложением прекурсоров инициируется газофазная экзотермическая реакция в каждой капле (микрореакторе). По мере дальнейшего повышения температуры начинается разложение гелевой оболочки, выделяются газообразные продукты CO_2 , H_2O , N_2 , CO , NO и др.,

выпадают наночастицы Ni (при $\phi \geq 2$) или NiO (при $\phi < 2$).

Предполагая, что все содержащиеся в растворе ионы никеля переходят в поверхностный металлический слой без потерь на газификацию, толщину стенки сферы легко оценить по формуле:

$$d = \frac{C_{Ni} \rho_{sol}}{6 \rho_{Ni}} D, \quad (4)$$

где d – толщина стенки, ρ_{sol} и ρ_{Ni} – плотности раствора и металлического никеля, соответственно, D – диаметр капли насыщенного раствора, в момент начала выпадения твердых наночастиц. Концентрация никеля в исходном растворе составляла 0.016, плотность раствора 1.14 г/см³, плотность никеля $\rho_{Ni}=8,902$ г/см³, следовательно, $d \approx 3.42 \cdot 10^{-4} D$. Например, при исходном размере капли 1 мкм, толщина стенки может быть около 30 нм. Результаты микроскопических измерений в виде гистограмм распределения спечённых микросфер и толщин стенок микросфер, оцененных СЭМ, показывают удовлетворительную оценку по формуле с экспериментом.

Температурно-временной режим для каждой капли аэрозоля можно приближенно представить, основываясь на измеренном распределении температуры по длине трубы и рассчитанной скорости потока, как показано на рисунке 10. Профиль температуры показывает, что зона нарастания температуры в канале реактора имеет длину от 15 до 20 см. Обозначим зависимость температуры вдоль реактора $T(x)$, начальную температуру газа на входе в реактор T_0 , объемный расход газа (имеющего начальную температуру) $v_0 = const$. Тогда скорость движения микрообъема газа, разогретого до температуры T , равна (с учетом теплового расширения по уравнению Менделеева-Клапейрона):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_0 T(x)}{ST_0}. \quad (5)$$

Интегрируя это уравнение в области разогрева от $x = 0$ до $x = L_T$, где L_T – длина участка прогрева, получаем время прохождения этого участка t_T :

$$t_T = \frac{ST_0}{v_0} \int_0^{L_T} \frac{dx}{T(x)}. \quad (6)$$

Зависимость $T(x)$ можно приблизительно представить линейной функцией:

$$T(x) = T_0 + \frac{T-T_0}{L_T} x; \quad (7)$$

в этом случае из уравнения (6) после интегрирования имеем $t_T = \frac{SL_T T_0}{v_0(T-T_0)} \ln \frac{T}{T_0}$.

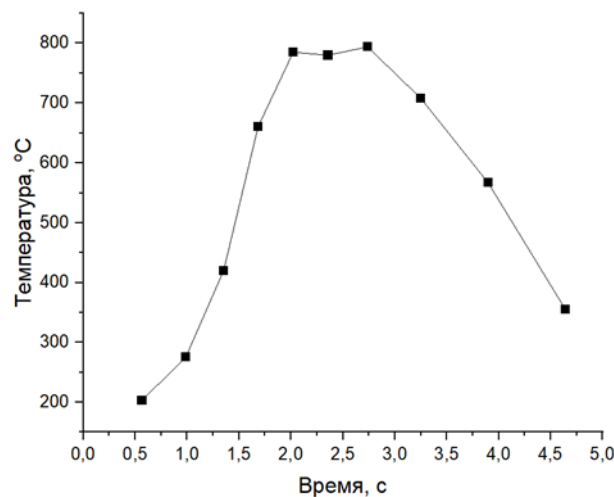


Рисунок 10 – Температурно-временной режим процесса

Подставляя в эту формулу типичные параметры эксперимента $S = 15,9$ см², $T_0 = 300$ К, $L_T = 20$ см, $v_0 = 67$ см³/с (соответствует газовому потоку 4 л/мин), $T = 1073$ К, получаем приближенное время разогрева равным $t_T = 2,3$ с. Это время обратно пропорционально газовому потоку, следовательно, оно увеличивается при уменьшении скорости потока газа-носителя. Сопоставим полученную оценку величины t_T с другими характерными временами процесса. Время выравнивания температуры внутри капли, то есть время тепловой релаксации, может быть оценено как $\tau_T \approx r^2/a \sim 10^{-5}$ с = 10 мкс ($r \sim 1$ мкм – радиус капли, $a \sim 0,001$ см²/с – примерная температуропроводность раствора). Выравнивание концентраций внутри этой же капли происходит за время $\tau_T \approx r^2/D \sim 2 \cdot 10^{-3}$ с = 2 мс ($D \sim 5 \cdot 10^{-6}$ см²/с – коэффициент диффузии в жидкости). Таким образом, характерные времена тепловой и диффузионной релаксации, то есть выравнивания температуры и концентраций внутри капли, намного (на 3-5 порядков!) меньше времени прохождения газо-аэрозольного потока через зону разогрева в реакторе. Это позволяет записать упрощенное уравнение нагрева сферической капли или частицы конвективным и лучистым тепловыми потоками в виде:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 c\rho \frac{dT}{dt} = 4\pi r^2 [\alpha(T_g - T) + \varepsilon(T_w^4 - T^4)], \quad (9)$$

или

$$\frac{dT}{\alpha(T_g - T) + \varepsilon(T_w^4 - T^4)} = -\frac{3}{c\rho r} dt, \quad (10)$$

где c – теплоемкость раствора, ρ – его плотность, α и ε – коэффициенты теплоотдачи для конвективного и лучистого теплообмена, соответственно; T_g – температура газа, T_w – температура горячей стенки канала. Пренебрегая лучистым теплообменом, легко получить формулу для оценки времени разогрева капли от начальной температуры T_0 до некоторой температуры T :

$$t_h = \frac{c\rho r}{3\alpha} \ln \frac{T_g - T_0}{T_g - T}. \quad (11)$$

Точные численные оценки затруднительны вследствие неопределенности реальных коэффициентов теплообмена, наличия процессов испарения воды и газовой выделения, а также возможных тепловых эффектов сложных реакций в каплях раствора или микросферах реакционного геля. Однако учитывая малые размеры капли, принимая типичное значение коэффициента теплообмена между конденсированной фазой (жидкость, твердое тело) и неподвижным газом $\alpha \sim 10$ Вт/м²·К, принимая температуру газа равной 1000 К, получаем, что капля водного раствора радиусом 1 мкм нагреется от комнатной температуры 298 К до точки кипения 398 К за время $t_h \sim 0,02$ с. Микросфера металлического Ni того же размера нагреется до температуры 900 К за время порядка 0,3 с. Оценка скорости испарения для капель воды диаметром 5 мкм при условиях низкой влажности для комнатной температуры (20°C) дают значения $\sim 10^3$ мкм²/с (скорость уменьшения поверхности капли). Следовательно, капля полностью испаряется за время $\sim 0,1$ с. Таким образом, характерные времена нагрева капли/микросферы, выравнивания температуры и концентраций внутри капли, испарений капли намного меньше времени разогрева газа и микросферы при прохождении зоны прогрева трубчатого реактора. Можно сделать вывод, что капли/микросферы находятся в тепловом квазиравновесии с окружающим газом, то есть в каждый момент времени температура аэрозольной микросферы близка к температуре газа, а температура внутри микросферы однородна.

Важной задачей перед оценкой прочности высокопористых материалов из полых микросфер металлического Ni являлась оценка прочности единичных полых микросфер Ni. Для изучения механического поведения полых микросфер Ni при приложенных нагрузках, в колонне ПЭМ были проведены испытания на сжатие *in situ* (рисунок 11), чтобы непосредственно выявить механизмы деформации микросфер. Результаты показали, что для микросферы Ni диаметром 570 нм с толщиной оболочки 20 нм ($R_2 - R_1$) реальный модуль упругости даже несколько превысил теоретическое значение, рассчитанное для полый Ni микросферы. Пластическое деформирование начиналось при нагрузке около 0,4 кПа, а когда нагрузка достигала 0,6 кПа, происходило разрушение микросферы. Микросферы диаметром 660 нм и 1000 нм показали еще большую упругость, а пластическое деформирование наступало при критической нагрузке около 0,8 кПа и выше. Однако микросферы с другими диаметрами показали весьма низкие модули упругости и предел нагрузки при переходе к пластической деформации.

Таблица 3 – Экспериментально полученные модули упругости полых микросфер Ni

Диаметр, нм	570	660	1000
$R_2 - R_1$, нм	20	40	40
$E_{\text{прак}}$, ГПа	11,4	23,1	25,2

Для описания поведения микросферы в моменте сжатия использовалась модель Герца, представленная формулой:

$$F = \frac{2E\sqrt{R}}{3(1-\nu^2)} h^{3/2}, \quad (12)$$

где F – сила давления, E – модуль упругости материала, ν – коэффициент Пуассона (0,33), R – радиус сферы. Принципиальным моментом в Теории Герца является отсутствие учета сферы, как

полого объекта. Приведенная формула относится к сжатию цельной сферы, полностью состоящей из материала. Обработка зависимостей напряжение-деформация на участке упругого деформирования позволила оценить значения модуля упругости (E) (таблица 3), исходя из коэффициента $k = F/h$, где k – коэффициент жесткости, рассчитанный по углу наклона линеаризованного участка прямой путем аппроксимации данных по уравнению прямой $y = kx + b$.

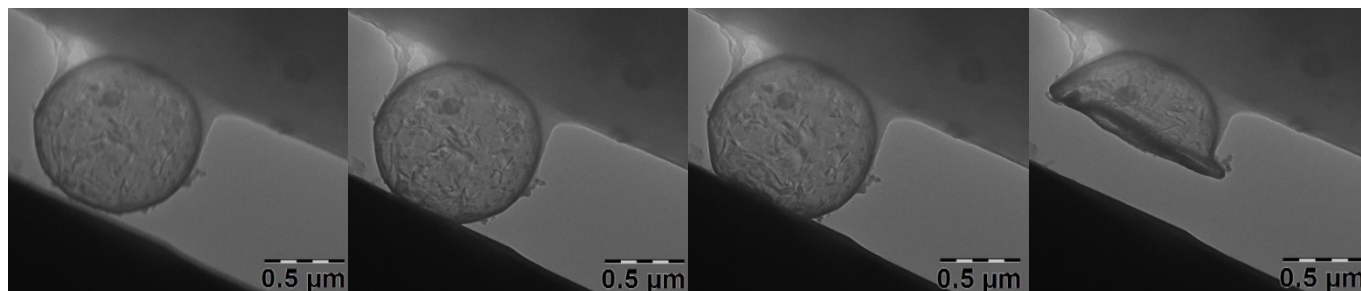


Рисунок 11 – Сдавливание полой микросферы металлического Ni размером 1000 нм

Анализ поведения микросфер подводит нас к особенностям консолидации микросфер в процессе ИПС. Сравнение микроструктур на рисунках б б и в, показывает, что в процессе спекания диаметры микросфер уменьшаются, а толщина и плотность их стенок возрастает. Если в процессе спекания диаметр сферы уменьшается в s раз ($s = D/D_f$, где D_f – диаметр сферы после спекания), то толщина стенки спеченной сферы должна составить:

$$d_f = s^2 d = 3.42 \cdot 10^{-4} \frac{D^3}{D_f^2}, \quad (13)$$

при условии, что плотность (пористость) самой стенки не изменяется. Как можно заключить из сравнения гистограмм распределения размеров микросфер и толщин стенок спеченных и не спеченных микросфер, оцененных по микрофотографиям СЭМ, в нашем случае $s \approx 2$, но при этом толщина стенки увеличивается не в 4 раза, а всего лишь на 10-20 %.

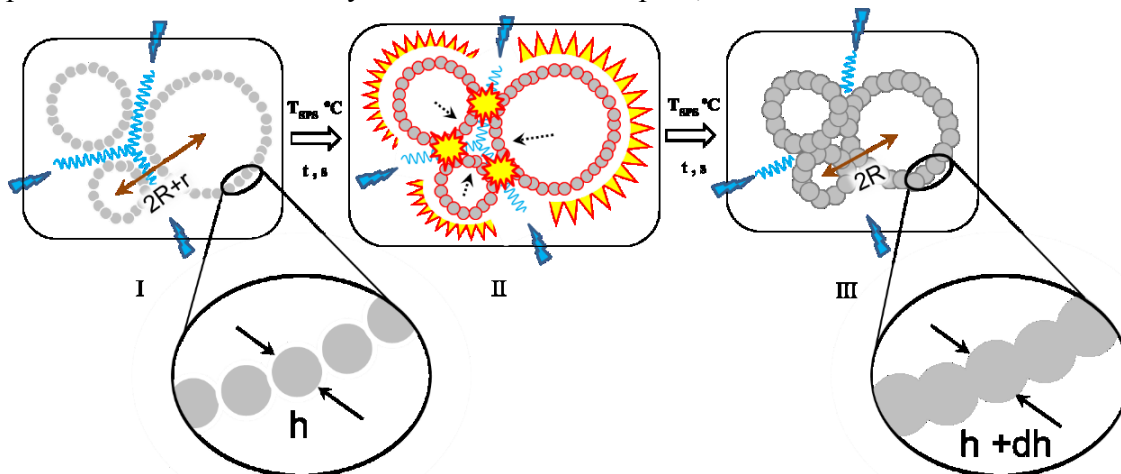


Рисунок 12 – Схема спекания полых микросфер никеля методом ИПС

Главная особенность процесса спекания материала из полых микросфер состоит в наличии двух масштабов спекаемых частиц. Стенка полой микросферы состоит из наночастиц никеля размером менее 30 нм, а сама микросфера имеет диаметр до 5 мкм, то есть различие может составлять до трех порядков. Спекаются как наночастицы, из которых состоит оболочка микросферы, так и сами микросферы между собой. Следовательно, при нагреве порошковой заготовки, состоящей из полых микросфер металла, вначале происходит спекание наночастиц, которое приводит к тому, что оболочка микросферы становится беспористой, а затем происходит спекание самих микросфер. Такой процесс можно назвать иерархическим спеканием (по аналогии с иерархическими микроструктурами); его схема приведена на рисунке 12.

В пятой главе приведены результаты исследования свойств порошков и спеченных материалов. Порошки в виде металлических микросфер Ni анализировались и сравнивались с нанопорошком Ni, синтезируемым методом СГР.

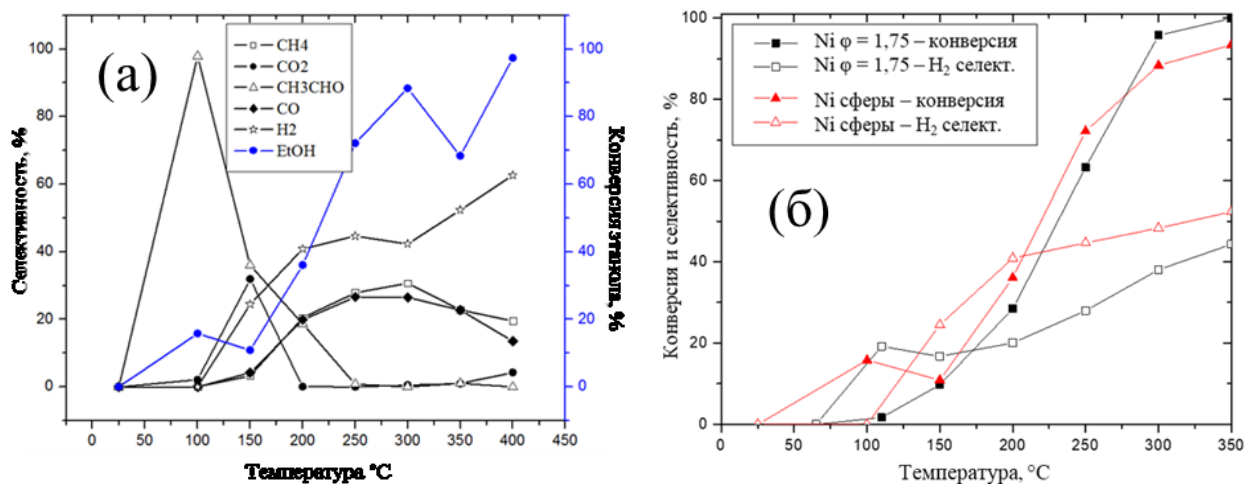


Рисунок 13 – Конверсия и селективность разложения этанола с использованием микросферического катализатора Ni (а) и сравнение с нанопорошком Ni (б)

По данным реакции каталитического разложения этанола видно, что полная 100% конверсия и 60% селективность водорода наблюдается при температуре 400 °C (рисунок 13, а). Сравнение данных по конверсии этанола и селективности водорода при участии нанопорошка Ni и микросферического Ni катализатора, говорит о том, что оба катализатора обладают сравнимыми свойствами по активности и селективности в исследуемом диапазоне температур (рисунок 13, б).

Пропусканием электромагнитного СВЧ излучения через полученные порошковые продукты измерены частотные зависимости СВЧ материальных параметров композитных образцов, содержащих полые Ni микросферы. Диэлектрическая проницаемость образца равна приблизительно 4.8 и не зависит от частоты, диэлектрические потери пренебрежимо малы. Статическое значение магнитной проницаемости составляет примерно 1.3. Максимум магнитных потерь расположен на частоте около 4 ГГц и может быть приписан ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках. Полученные результаты показывают, что композиты с полыми магнитными оболочками могут служить перспективными материалами для СВЧ применений.

Таблица 4 – Экспериментально полученные модули упругости материалов

Пористость, П, %	28	44	53	72	86	88	92
$E_{\text{прак}}$, ГПа	15,4	12,9	8,7	5,5	1,1	0,7	0,4

Прочностные характеристики материалов являются неотъемлемым свойством всех получаемых материалов, поэтому после консолидации микросферического порошка никеля в тестируемый материал происходило исследование и анализ его механических свойств. Для начального линейного участка, соответствующего упругой деформации, были рассчитаны модули упругости представленные в таблице 4. Для образцов с наивысшей пористостью (92%) пластическое деформирование начиналось при нагрузке около 4 МПа, а когда нагрузка достигала 6 МПа происходило разрушение образцов. Соответственно для образцов с пористостью 72% и 28% деформация начиналась при нагрузке 75 МПа и 350 МПа, а разрушение при 115 МПа и 1170 МПа.

На основе данных представленных в таблице 4 удалось построить зависимость модуля упругости (E) от пористости, которая в исследуемом диапазоне пористостей оказалась близка к линейной и может быть приближенно описана уравнением:

$$E = 23 - 0.245П = 24.5\rho_{\text{rel}} - 1.5, \quad (14)$$

где модуль упругости E выражен в ГПа, П – пористость в объемных %, $\rho_{\text{rel}} = \rho/\rho_0$ –

относительная плотность материала, равная отношению плотности пористого материала к плотности этого материала (ρ) в беспористом состоянии (ρ_0). Сравнение измеренных значений с модулем упругости беспористого никеля, равным 200-220 ГПа, заставляет предположить, что в области низкой пористости эта зависимость должна резко уходить вверх. Если экстраполировать зависимость, то нулевое значение модуля упругости будет достигнуто при пористости около 94%.

После измерения механических свойств спечённых образцов был проведён анализ поверхности по линии излома образцов после деформации. Микрофотографии микроструктуры поперечного излома спечённого образца при температуре 400-450°C и пористости 88-92% (рисунок 14, а) демонстрируют излом при нагрузке образца по точечным контактам между полыми микросферами, а при температуре 500°C (рисунок 14, б) уже по центральной оси микросфер. При повышенной температуре 600°C можно наблюдать (рисунок 14, в) изменение микроструктуры в объеме за счёт исчезновения пустот путем расплавления полых микросфер Ni до однообразной внутренней структуры, состоящей из чешуек микросфер металла.

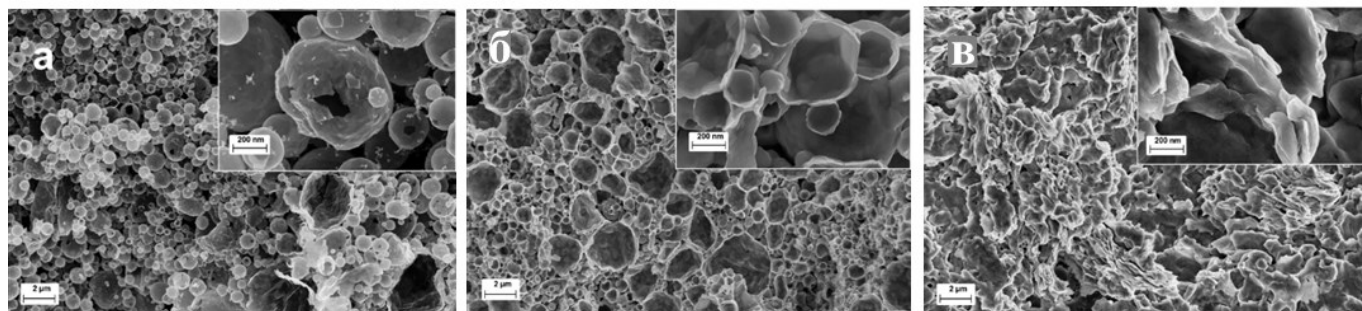


Рисунок 14 – Микроструктура поперечного излома спечённых образцов (15 минут) при температурах: (а) 400°C (П = 92%), (б) 500°C (П = 72%), (в) 600°C (П = 28%)

Измеренная температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер Ni оказалась примерно в 4 раза ниже, чем у материала, спеченного из нанопорошка никеля Ni синтезированного методом СГР (рисунок 15, а), во всем исследованном диапазоне температур, и в 5 раз ниже температуропроводности беспористого никеля (22 мм²/с).

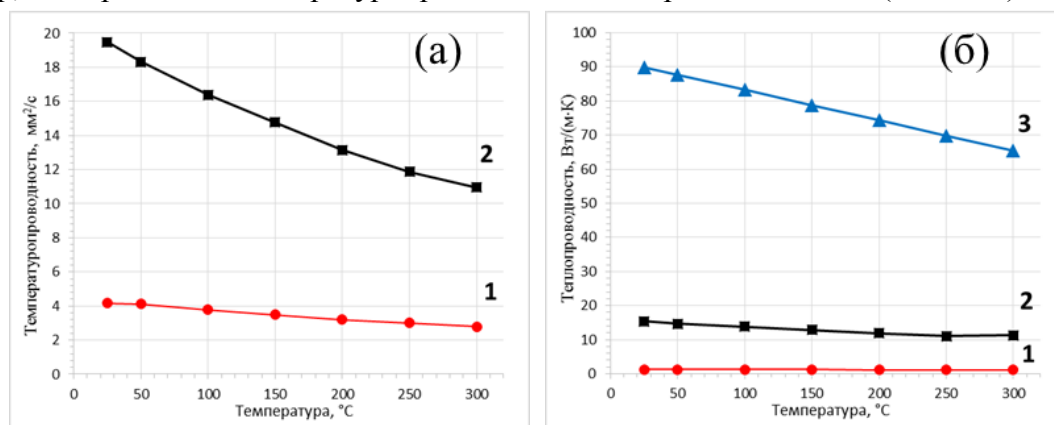


Рисунок 15 – Температурные зависимости коэффициентов температуропроводности (а) и теплопроводности (б) поликристаллического Ni по данным из литературы – линия 3, и материалов, спечённых из микросфер (П=92%) – линия 1, и нанопорошка Ni (П=20%) – линия 2

Теплопроводность высокопористого материала на основе полых микросфер Ni оказалась примерно в 12 раз ниже, чем у материала, спеченного из нанопорошка никеля Ni синтезированного методом СГР (рисунок 15, б), во всем исследованном диапазоне температур, и в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля (89,8 Вт/(м*К)). Соответственно, низкая величина коэффициентов температуропроводности и теплопроводности доказывает, что пористый образец из микросфер Ni является хорошим теплоизолятором.

Основные результаты работы и выводы

1. Разработан модифицированный одностадийный метод синтеза металлического никеля комбинацией методов горения растворов и пиролиза аэрозолей в виде наноструктурированных полых микросферических порошков диаметром 0,3-2 мкм, что достигается за счет проведения экзотермической реакции нитрата никеля с глицином в каплях - микрореакторах и изменения энергетических параметров взаимодействия за счет присутствия пар окислитель – горючее, реагирующих с выделением газообразных продуктов.

2. По результатам экспериментального исследования закономерностей формирования микрочастиц в трубчатом проточном реакторе впервые определено влияние соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы газа-носителя на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей. Показано, в частности, что полые микросферы Ni с наноструктурированными оболочками формируются при температуре выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в неокислительной атмосфере.

3. Впервые исследованы микроструктура и атомно-кристаллическая структура реакционного геля, образующегося из водного раствора нитрата никеля и глицина. Показано, что вначале образуется гель с аморфной структурой, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.

4. Методами ДСК и МС исследован механизм пиролиза реакционного геля; с помощью динамической рентгенографии определена динамика образования кристаллических фаз продуктов реакции *in situ* в волне горения частиц реакционного геля. На основании полученных результатов разработана новая макрокинетическая модель формирования полых микросфер из частиц геля.

5. С помощью искрового плазменного спекания без нагрузки полых никелевых микросфер впервые получены материалы с пористостью до 92% и установлен механизм формирования высокопористых структур в данных системах, заключающийся в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.

6. Проведены исследования полых металлических микросфер никеля на возможность их использования в качестве материала для экранирования электромагнитного излучения. Доказано, что они металлические микросферы никеля обладают магнитными потерями в пределах диапазона 1-15 ГГц с максимумом магнитных потерь расположенным на частоте 4 ГГц, отнесённому к ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках, сравнимому по поведению с тонкими плёнками с учётом влияния сферической геометрии, что позволяет их считать перспективным материалом для экранирования электромагнитного излучения;

7. Проведены исследования полых металлических микросфер никеля на возможность их использования в качестве катализатора в реакции разложения этанола с целью получения водорода. Доказано, что они обладают каталитической активностью при низкой температуре 250°C и высокой селективностью по водороду ~ 50%, а композитные нанопорошки Ni/Al₂O₃ обладают каталитической стабильностью на протяжении двух десятков часов.

8. Разработан новый метод получения высокопористых металлических материалов пористостью до 92% на основе спекания полых микросфер Ni методом ИПС.

9. Проведены исследования высокопористого материала на основе полых металлических микросфер никеля на возможность его использования в качестве легковесных прочностных металлических изделий. Показано, что материал с самым высоким пределом пористости обладает высоким значением модуля Юнга равным 0.4 ГПа (при П = 92%) для такого класса материалов.

10. Выявлен механизм разрушения спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае

высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%. Впервые определена прочность на сжатие отдельных микросфер методом наномеханического тестирования с одновременным наблюдением в просвечивающем электронном микроскопе; результаты показали, что модуль упругости и предел прочности отдельной микросферы выше, чем у спеченного высокопористого материала.

11. Проведены исследования высокопористого материала на основе полых металлических микросфер никеля на возможность использования в качестве материалов для тепловой защиты. Показано, что температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер Ni составляет $4,2 \text{ мм}^2/\text{с}$, что в 5 раз ниже, чем температуропроводность беспористого никеля ($22 \text{ мм}^2/\text{с}$), а теплопроводность примерно в 70 раз ниже беспористого никеля ($89,8 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$).

Публикации в научных изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus

1. **Trusov, G.V.** Spray solution combustion synthesis of metallic hollow microspheres / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, A.S. Rogachev, S.I. Roslyakov, S. Rouvimov, K.B. Podbolotov, A.S. Mukasyan // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – №. 13. – P. 7165-7171. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00788.
2. **Trusov, G.V.** High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, D.O. Moskovskikh, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // J. of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 779. – P. 557-565. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.250.
3. **Trusov, G.V.** Effect of the residual water content in gels on solution combustion synthesis temperature / S.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, A.A. Khort, S.I. Roslyakov, G.V. Trusov, D.O. Moskovskikh // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – Т. 93. – № 2. – С. 251-261. DOI: 10.1007/s10971-019-05189-8.

Патенты

- **Трусов Г.В.**, Росляков С.И., Тарасов А.Б., Рогачев А.С. «Способ получения полых наноструктурированных металлических микросфер». Патент РФ на изобретение № 2652202 от 25.04.2018.
- **Трусов Г.В.**, Росляков С.И., Московских Д.О., Мукасян А.С., Рогачев А.С. «Способ получения высокопористых металлических материалов на основе полых наноструктурированных микросфер металлов». Патент РФ на изобретение № 2765970 от 07.02.2022.

Публикации в других изданиях

1. **Trusov, G.V.** A novel preparation technique of metal and metal oxide microspheres by solution combustion in ultrasonic - generated aqueous aerosols / G.V. Trusov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // XIII International Symposium on SHS. – Antalya. – 12-15 October 2015. – P. 216-217.
2. **Trusov, G.V.** Spray Solution Combustion Synthesis of metal and metal oxide microspheres / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // III International Conference Nonisothermal Phenomena & Processes. – Chernogolovka, Russia. – 28–30 November 2016. – P. 44-45.
3. **Trusov, G.V.** Direct Preparation of Nickel Microspheres by Solution Combustion in Ultrasonic – generated Aqueous Aerosols / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, D.O. Moskovskikh, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // XXIV Международная конференция «Ломоносов». – Москва. – 10-14 апреля 2017.
4. **Trusov, G.V.** Novel preparation technique of metal and metal oxide hollow microspheres by spray solution combustion synthesis / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // XIV International Symposium on SHS. – Tbilisi, Georgia. – 25-28 сентября 2017. – С. 276-278.
5. **Трусов, Г.В.** Получение пористых металлических материалов на основе микросфер никеля методом ИПС / Г.В. Трусов, А.Б. Тарасов, Д.О. Московских, А.С. Рогачев // Ежегодная научная конференция ИСМАН. – Черногоровка, Россия. – 14-15 марта 2018. – С. 53-55.
6. **Trusov G.V.** Metal foams fabricated by spray SCS and SPS / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // XV International Symposium on SHS. – Moscow, Russia. – 16-20 september 2019. – P. 480-481.
7. **Трусов Г.В.** Синтез сферических полых частиц сплавов переходных металлов (Me = Cu, Co, Ni) методом горения раствора в аэрозоле / Г.В. Трусов, Ж.С. Ермакова, С.И. Росляков // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. – Минск. – 07-09 апреля 2021. – С. 416-420.