

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ НАУКИ И ТЕХНИКИ

**Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Осипов**

*ФГУП «ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского», 249033, г. Обнинск, пл. Бондаренко, 1*



Представлены результаты разработки технологии синтеза ультрапористых оксигидроксидов алюминия  $Al_2O_3 \cdot n(H_2O)$  (аэрогель  $AlOOH$ ) методом управляемого селективного окисления бинарного жидкометаллического расплава Ga-Al. Рассмотрены перспективы создания жидкометаллической технологии синтеза широкого спектра наноматериалов, которая заключается в управляемом селективном окислении металла, растворенного в инертной по отношению к используемому окислителю жидкометаллической среде. Описаны результаты влияния аэрогеля  $AlOOH$  на свойства керамических материалов на основе  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $ZrO_2$ .

**Ключевые слова:** жидкие металлы, свинец, висмут, галлий, аэрогель, наноструктурные материалы, керамические материалы.

Основополагающее значение для развития современной науки и техники обретают исследования и синтез материалов с принципиально новыми свойствами. Без новых материалов невозможно прогрессивное развитие ни в электронике, ни в энергетике, ни в медицине, ни в любой другой области науки и техники. Поэтому сегодня большое внимание во всем мире уделяется этому направлению. Значительные усилия прилагаются и российскими учеными в области получения наноматериалов с большим спектром применения, реализуемого практически во всех современных научно-технических разработках.

В 1992 г. специалистами лаборатории тяжелых жидкометаллических теплоносителей ГНЦ РФ-ФЭИ при окислительном рафинировании расплава Ga от примеси Al в режиме барботажа окислительной газовой смеси  $Ar-H_2O$  через слой расплава без доступа воздуха впервые был получен материал на основе оксида алюминия, близкий по своим свойствам к классу аэрогелей.

Аэрогель – необычный физический объект, представляющий собой решетку, состоящую из связанных между собой нановолокон. Нановолокна занимают малую часть объема решетки, почти весь объем приходится на поры. Первая часть названия «аэро» и характеризует малый удельный вес объекта. Аэрогель выглядит как застывший дым – полупрозрачный пористый с легким голубым оттенком (рис. 1, 2).

Результаты поисковых исследований позволили разработать и довести до практической реализации новую и по ряду признаков уникальную технологию получения наноматериалов, имеющих целый ряд отличительных преимуществ.

© Р.Ш. Асхадуллин, А.А. Осипов, 2014

Эта технология заключается в управляемом селективном окислении металла, растворенного в инертной по отношению к используемому окислителю жидкометаллической среде.

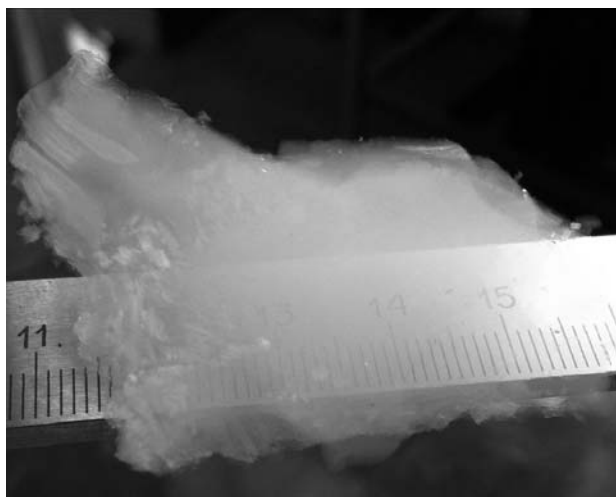


Рис.1. Аэрогель Al(OH)<sub>3</sub>

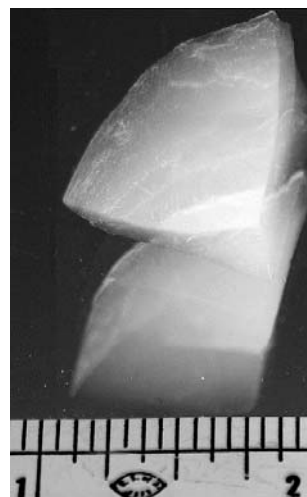


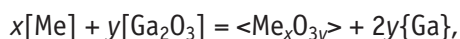
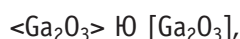
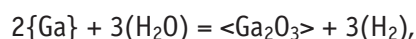
Рис. 2. Аэрогель SiO<sub>2</sub>

Примером реализации данной технологии является новый способ получения ультрапористых наноматериалов на основе оксида алюминия  $Al_2O_3 \cdot n(H_2O)$  (аэрогель Al(OH)<sub>3</sub>) – контролируемое селективное окисление водяным паром алюминия, растворенного в расплаве галлия [1].

Предложенный способ синтеза наноматериалов (на примере оксидов) заключается в последовательном осуществлении двух стадий:

- растворение в галлии при 323 – 423 К (свинце при температуре > 653 К, висмуте > 545 К, свинце-висмуте > 453 К) металла, обладающего большим сродством к кислороду по сравнению с Ga (Pb, Bi, Pb-Bi) и растворимостью в конкретной жидкометаллической среде не менее 0,01 % мас.;

- окисление растворенного металла в галлии (свинце, висмуте, свинце-висмуте) водяным паром в соответствии с реакциями



где  $x$  и  $y$  – стехиометрические коэффициенты, а вид скобок характеризует состояние реагентов и продуктов реакции:  $\{ \}$  – жидкое;  $[ ]$  – растворенное;  $( )$  – газообразное;  $< >$  – твердое (аморфное).

Следует отметить, что в этом примере Ga неинертен по отношению к окислителю ( $H_2O$ ), а именно, потенциал Гиббса для первой из указанных реакций существенно больше нуля. Поэтому при взаимодействии бинарной системы Al-Ga с водяным паром важно контролировать процесс окисления и не допускать избыточного образования оксида галлия. В случае использования в качестве растворителей Pb, Bi и Pb-Bi потенциал Гиббса для реакций образования оксидов PbO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при взаимодействии с  $H_2O$  меньше нуля, что обеспечивает инертность растворителя к окислителю.

В результате анализа известных данных по растворимости металлов в жидких Ga, Pb и Pb-Bi и проведения термодинамических расчетов при селективном окислении системы

– {Ga}-[Me] до 423 К следует ожидать получения  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ;  
 – {Bi (Pb-Bi)}-[Me] до 873 К следует ожидать получения  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Ba}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Кроме того, ряд наноматериалов, получаемых по жидкометаллической технологии, можно существенно расширить, если вместо водяного пара (кислорода) использовать хлор, бром, водород, йод, азот, а именно,

– при селективном хлорировании систем {Ga}-[Me] до 423 К вероятно образование твердых хлоридов  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  (ряд приведен по возрастанию абсолютных величин термодинамических характеристик образования веществ);

– при селективном хлорировании систем {Pb}-[Me] и {Pb-Bi}-[Me] до 873 К вероятно образование твердых хлоридов  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{KCl}$ ;

– при обработке систем {Ga}-[Me], {Pb}-[Me] и {Pb-Bi}-[Me] азотом в диапазоне температур 473 – 673 К возможно синтезировать нитриды  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Mn}_5\text{N}_2$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  (данный ряд составлен по убыванию вероятности образования веществ);

– при обработке расплавов {Ga}-[Me], {Pb}-[Me] и {Pb-Bi}-[Me] водородсодержащими смесями при 473 – 673 К следует ожидать образования гидридов  $\text{LiH}$ ,  $\text{CdH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{KH}$  и  $\text{MgH}_2$ .

К настоящему времени по способу селективного окисления металлических примесей в расплавах галлия, свинца, висмута и свинца-висмута получены наноструктурные оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (аэрогель  $\text{AlOOH}$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Синтезированные вещества имеют объемный вид (порошки с макрочастицами размером до 500 мкм, аэрогели с линейными размерами образцов до 10 см). Структурные составляющие ультрадисперсных оксидов находятся в пределах от 5 до 200 нм, что зависит от химического состава полученных веществ и условий их синтеза (рис. 3).

Авторами отработан синтез аэрогеля  $\text{AlOOH}$  из расплава галлия и экспериментально подтверждена возможность его синтеза из расплава висмута. Это вещество получено в виде аэрогеля, т.е. вещества с объемной макроструктурой. Оценка удельного веса хлопьевидных аэрогельных образований, выполненная с учетом веса и приблизительного объема образцов, дала величину порядка 0,013 – 0,080 г/см<sup>3</sup>. С учетом плотности кристаллического оксида алюминия  $\delta$ -модификации (~2,4 г/см<sup>3</sup>) получено оценочное значение пористости исследуемого материала на уровне 96,7 – 99,5 % об. Микроструктура исходных и термообработанных образцов аморфного аэрогеля представляет собой ориентированные в одном направлении волокна. Диаметр волокон колеблется от 5 до 15 нм. Теплопроводность аэрогеля – рекордно низкая (0,01–0,02 Вт/(м·К)) в широком диапазоне температур (130–1500 К) – определяет перспективность его использования в качестве супертеплоизолятора.

Практическое применение аэрогеля  $\text{AlOOH}$  определяется разнообразием его уникальных физико-химических свойств. В этой связи значительный интерес представляют результаты исследований по применению малых добавок наноструктурированного аэрогеля  $\text{AlOOH}$  для улучшения свойств керамических материалов.

В частности, исследована возможность получения плотной жаропрочной керамики на основе порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (метод получения порошка – самораспространяющийся высокотемпературный синтез),  $\text{SiC}$  (плазмохимический синтез) и некоторых других при использовании малых количеств активатора спекания в виде наноструктурированного аэрогеля  $\text{AlOOH}$  [2].

Добавка аэрогеля (0,5 – 2 % мас. – в зависимости от состава керамики) позволяет повысить уровень основных характеристик керамических материалов на основе нитрида и карбида кремния на 20 – 30 %.

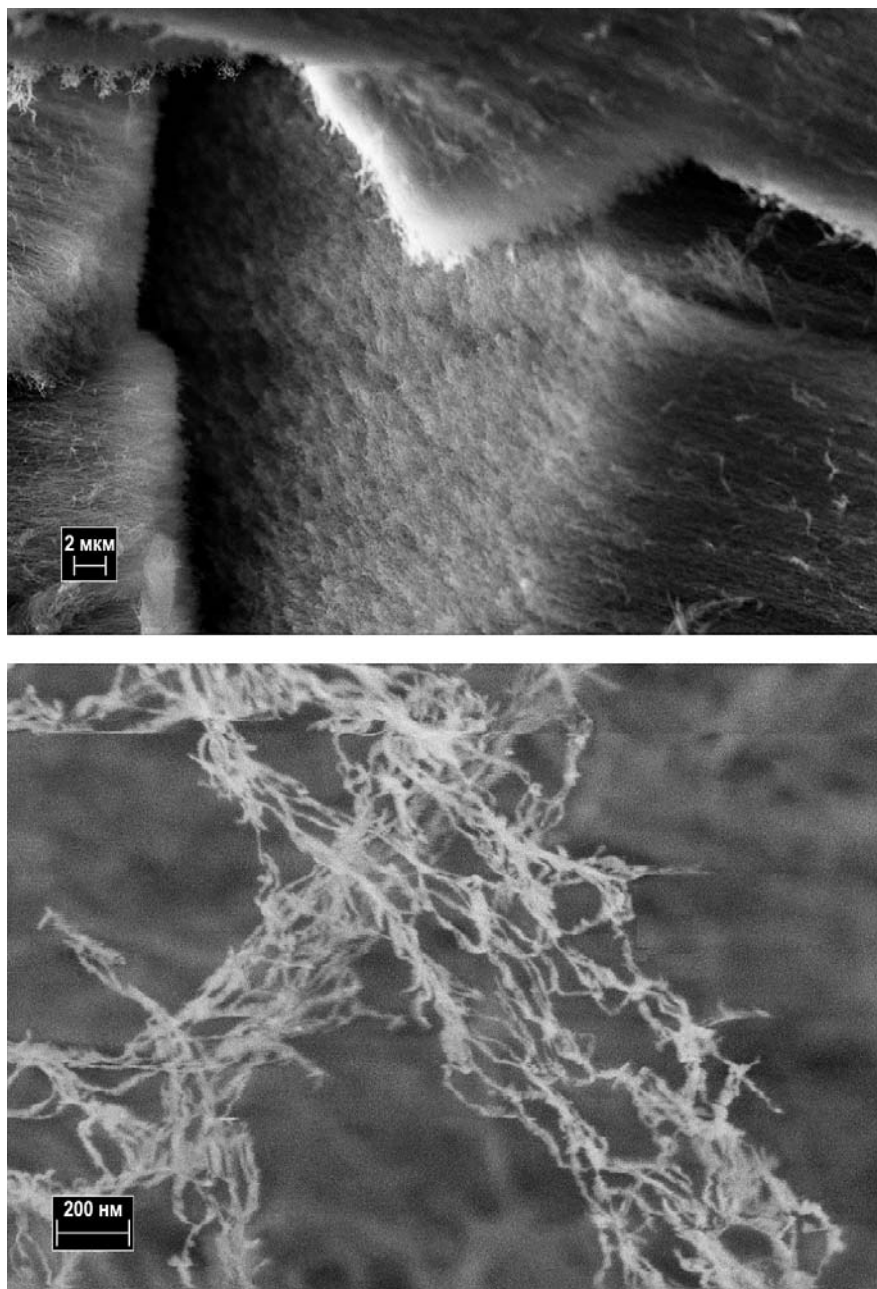


Рис.3. Микроструктура геля AlOOH

Исследования по применению малых добавок аэрогеля AlOOH (1 – 2 % мас.) в качестве активатора спекания порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC для получения жаропрочной керамики показали, что при использовании модифицирующей добавки указанного наноструктурированного вещества достигаются высокие физико-механические характеристики изготавливаемых материалов: нулевая пористость, значительное повышение прочности, трещиностойкости и твердости, расширение рабочего интервала температур и др. (имеет место рост значений перечисленных выше параметров на 20–30 %) (рис. 4). Установлено, что дополнительное введение 0,5 – 1 % мас. аэрогеля в известную систему  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – MgO 5 % мас. обеспечивает снижение открытой пористости керамического материала с 1 – 2 % до

0,3 %, повышение значений прочности при комнатной температуре до 750 МПа и увеличение интервала рабочих температур до 1300°C, что в целом позволяет повысить основные характеристики получаемого керамического материала до 20 %.

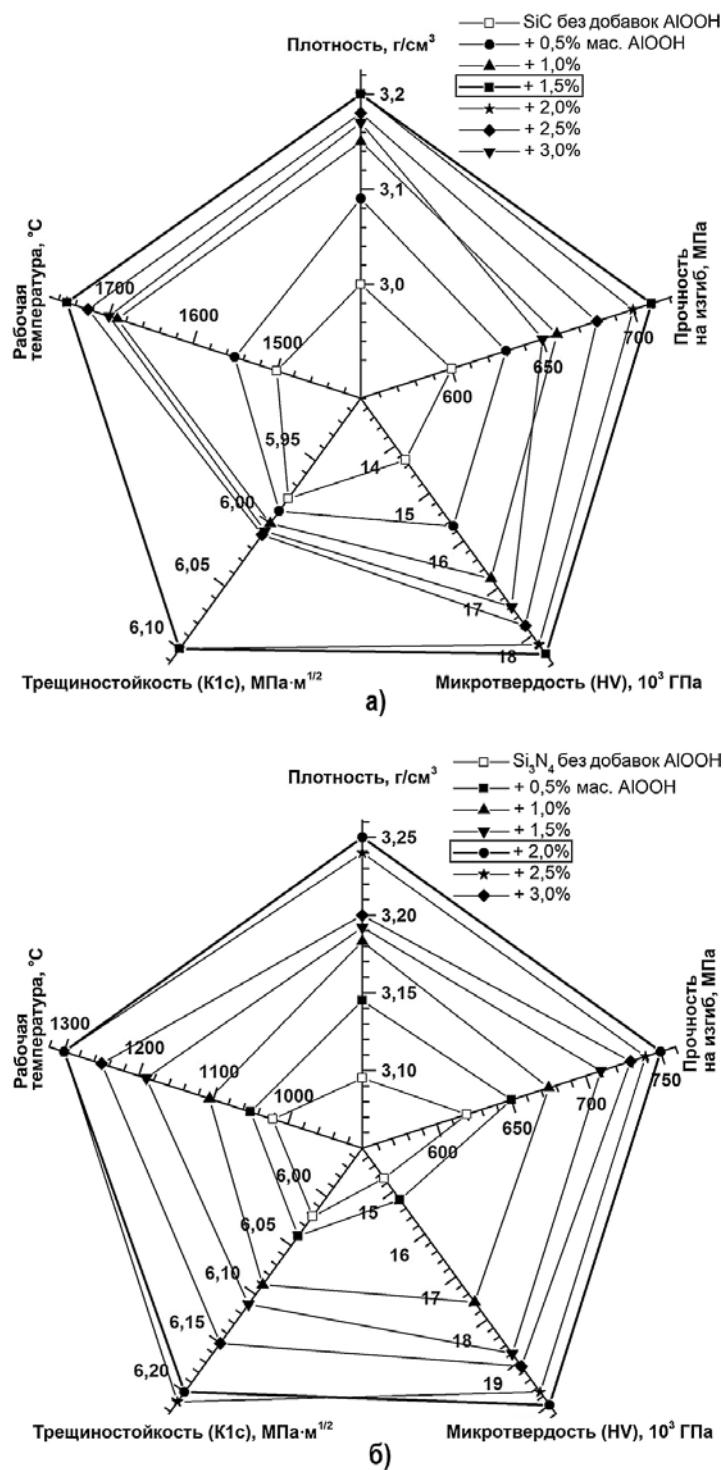


Рис. 4. Влияние добавок азорогеля AlOOH в порошки SiC (а) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (б) на свойства получаемых керамических материалов



Из разработанных керамических материалов были изготовлены опытные образцы ударостойких и износостойких лопаток для апробации в лабораторных и промышленных условиях. Проведенные испытания керамических лопаток из разработанных материалов на абразивную стойкость и пригодность к применению в конструкциях центробежных мельниц по переработке материалов различной твердости показали, что при переработке 250 т высокотвердого перлита величина износа лопатки толщиной 8 мм не превышала 0,5 мм, что на два порядка ниже, чем для стали.

Установлено, что малые добавки (0,1 – 1 % мас.) аэрогеля  $\text{AlOOH}$  в исходные порошки частично стабилизированного диоксида циркония  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ , являющегося одним из наиболее перспективных твердых кислородионных электролитов, приводят при спекании (1500 °C, 1 ч) к изменению фазового состава получаемой керамики в сторону увеличения высокотемпературной кубической фазы с более высоким уровнем ионопроводящих свойств, при этом сохраняется достаточный уровень механических свойств твердого электролита. В результате испытаний на термоудар в системе «расплав Pb-Bi - вода» опытных образцов чувствительных элементов датчика активности кислорода установлено, что использование малых добавок аэрогеля при получении твердого электролита повышает их стойкость к термоудару (примерно на 20 %), при этом оптимальная добавка указанного наноструктурированного материала составляет 1 % мас. (рис. 5).

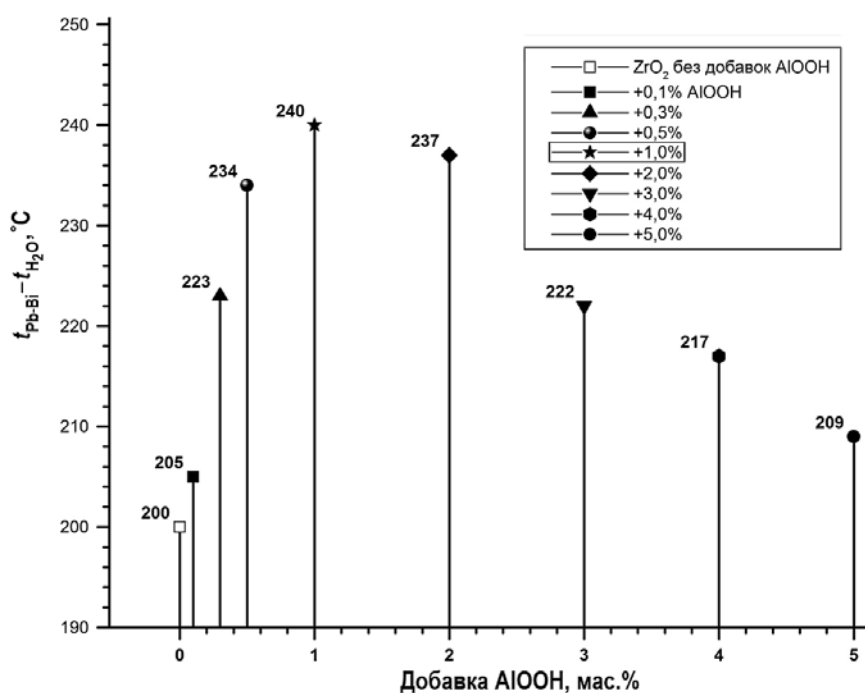


Рис. 5. Результаты испытаний на термоудар в системе «расплав Pb-Bi - вода» ( $T(\text{H}_2\text{O}) = 20^\circ\text{C}$ ,  $T(\text{Pb-Bi}) = 200 - 280^\circ\text{C}$ ,  $t = 2.5$  с)

Введение добавки аэрогеля в изолятор (алюмомагнезиальную шпинель) датчика активности кислорода, используемого в жидкометаллических средах, позволило повысить механическую прочность изоляторов и датчиков в целом в два раза.

Во всех описанных выше исследованиях изготовление керамики проводилось по стандартной для каждого отдельного материала технологии лишь с одной дополнительной операцией — введением добавки наноструктурированного аэрогеля  $\text{AlOOH}$  в исходные матричные порошки. Эта операция, как правило, осуществлялась на стадии введения или подготовки пластификатора. Кроме того, сама добавка невелика и составляет от 0,5 до 2 % мас.

Одной из проблем использования традиционных ультрадисперсных оксидных порошков в качестве наполнителей композиционных материалов, активаторов спекания или исходного материала керамики является старение порошков. Вследствие повышенной поверхностной энергии частицы таких порошков со временем слипаются и укрупняются, что приводит к потере их полезных свойств, причем время старения колеблется от нескольких часов до нескольких недель [7].

Позитивное отличие аэрогеля AlOON от таких порошков заключается в том, что он не подвержен старению и может храниться в наноструктурном состоянии сколь угодно долго.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная жидкометаллическая технология позволяет получать наноструктурный аэрогель AlOON с уникальными физико-химическими свойствами. Проведенные исследования показывают, что аэрогель AlOON является интересным физическим объектом как с фундаментальной точки зрения, например, при изучении влияния примесей на сверхтекучесть [3], так и с практической стороны, например, для получения устройств и изделий с добавками наноструктурного аэрогеля AlOON с повышенными технико-экономическими характеристиками.

Жидкометаллическая технология имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями и позволяет снизить трудоемкость и стоимость (на порядок) аэрогеля в сравнении с существующими технологиями. Это открывает качественно новые возможности практического применения наноструктурного аэрогеля AlOON при разработке специальной тепло- и электроизоляции, высокотемпературных керамических материалов с повышенной прочностью (для использования в качестве конструкционных материалов, ядерных топливных элементов, сенсоров для контроля примесей в жидких металлах и др.), новых сорбентов для очистки жидкостей и газов, нового поколения катализаторов и их носителей для использования в химических производствах, новых полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (грант № 14-42-03045)**

## Литература

1. Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Yudin P.A., Simakov A.A., Chaban A.Yu., Matchula E.A., Osipov A.A. Liquid metal based technology of synthesis of nanostructured materials (by the example of oxides). These materials properties and applications areas // Journal of Physics: Conference Series 98 (2008) 072012 doi:10.1088/1742-6596/98/7/072012.
2. Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н., Юдинцев П.А., Курина И.С. «Жидкометаллическая» технология синтеза аэрогеля  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  и его применение для получения усовершенствованных керамических материалов // Инженерный журнал «Нанотехника», 2005, №2. – С. 15.
3. Dmitriev V.V., Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Osipov A.A., Krasnikhin D.A., Senin A.A., Yudin A.N. Phase diagram of superfluid  $^3He$  in "nematically order" aerogel // JETP Letters, vol. 95, iss. 6, pp. 355 - 360, 2012.

Поступила в редакцию 16.04.2013 г.

## Авторы

Асхадуллин Радомир Шамильевич, заместитель директора, кандидат техн. наук

E-mail: raskhadullin@ippe.ru

Осипов Александр Александрович, младший научный сотрудник

E-mail: osipov@ippe.ru

## **SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURAL MATERIALS FROM METAL FUSIONS AND PROSPECT OF THEIR USE IN VARIOUS AREAS OF SCIENCE AND TECHNICS**

Askhadullin R.Sh., Osipov A.A.

State Scientific Center of the Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering n. a. A.I. Leypunsky (SSC RF-IPPE).

1, Bondarenko sq., Obrninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

### **ABSTRACT**

This paper presents results of the synthesis technology of aluminum oxyhydroxides ultraporous  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  (aerogel  $\text{AlOOH}$ ) managed by the selective oxidation of binary liquid metal melt Ga-Al. The prospects of creating a liquid metal technology of nanomaterials synthesis of a wide range, which is managed by the selective oxidation of metal dissolved in an inert with respect to the oxidant used liquid metal media. The results of the impact of  $\text{AlOOH}$  aerogel on the properties of ceramic materials based on  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

**Key words:** aerogel, nanostructures, liquid metals, gallium, bismuth, aluminium, ceramics, zirconium dioxide, silicon nitride, silicon carbide

### **REFERENCES**

1. Askhadullin R.Sh., Osipov A.A. Liquid metal based technology of synthesis of nanostructured materials (by the example of oxides). These materials properties and applications areas. *Journal of Physics: Conference Series* 98 (2008) 072012.
2. Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Yudintsev P.A., Kurina I.S. Liquid metal based technology of synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aerogel and its application for receiving advanced ceramic materials. *Journal for engineers: Nanotech* 2005, no. 2, pp. 15 (in Russian)
3. Dmitriev V.V., Askhadullin R.Sh., Martynov P.N., Osipov A.A., Krasnikhin D.A., Senin A.A., Yudin A.N. Phase diagram of superfluid  $^3\text{He}$  in “nematically order” aerogel. *JETP Letters* 2012., v. 95, iss. 6, pp. 355 - 360.

### **Authors**

Askhadullin Radomir Shamil'yevich, Deputy Director,  
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor  
E-mail: raskhadullin@ippe.ru

Osipov Alexandr Aleksandrovich, Research Scientist  
E-mail: osipov@ippe.ru, osipov177@yandex.ru