

В.А. Тихонов, С.В. Лановецкий, А.И. Замятин, В.З. Пойлов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА

С помощью лазерного анализатора частиц и электронной микроскопии исследован процесс получения нанодисперсных частиц оксида титана из растворов тетрахлорида титана в присутствии гидроксида кальция. Выявлены основные факторы и закономерности получения высокодисперсных порошков титана по технологии кальциегидротермического восстановления оксида титана.

В настоящее время нанотехнологии приобретают все большее внимание научного сообщества, так как открывают безграничный потенциал в создании и структурировании совершенно новых и уникальных материалов.

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера [1].

Широкое развитие нанотехнологий в современном мире открывает большие перспективы использования металлических порошков титана как для создания композиционных материалов, так и для нужд медицины в области имплантологии [2]. Нано- и ультрадисперсные порошки титана играют важную роль в развитии технологии создания материалов с заданными свойствами.

Порошки металлического титана широко применяются в медицине, пищевой промышленности для изготовления регенерируемых фильтров, используемых в системах очистки питьевой и минеральной воды, соков и напитков, пористых нераспыляемых геттеров (газопоглотителей) с высокой сорбционной емкостью, а также для изготовления деталей часовых механизмов и кислотостойкого оборудования [3]. Порошки применяются также для плазменного и микроплазменного напыления покрытий [4].

Важными характеристиками для успешного применения нанопорошков оксида титана и продуктов на их основе являются размерность частиц, удельная поверхность и степень кристалличности [5].

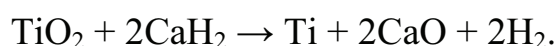
Эффективность методов, предоставляющих возможность получать нанокристаллические материалы, определяется способностью получать материал с высокой химической однородностью, монодисперсностью и отсутствием агрегации [6].

Наибольший интерес вызывают частицы титана, распределенные в диапазоне от 50 до 200 нм. На размер формирующихся частиц металлического титана помимо условий синтеза существенное влияние оказывает и размер частиц прекурсора – оксида титана. В связи с этим в работе представлены исследования по получению ультрадисперсного порошка TiO_2 на основе щелочного гидролиза тетрахлорида титана с последующим кальциегидридотермическим восстановлением оксидного прекурсора до металлического титана.

Экспериментальная часть. Оксид титана получали по технологии щелочного гидролиза раствора тетрахлорида титана с концентрацией 0,07 моль/л. В качестве щелочного осадителя использовали порошок гидроксида кальция. Предварительно измельченный гидроксид кальция марки «ч» порционно подавался в реакционную емкость, содержащую раствор TiCl_4 , при интенсивном перемешивании. Для исследования процесса использовали соотношения TiCl_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1:1; 1:1,28; 1:2; 1:3 и 1:4. В результате взаимодействия компонентов смеси наблюдалось постепенное изменение величины pH от 1 до 12.

Полученную суспензию гидроксида титана и раствора хлорида кальция подвергали фильтрации с последующей прокалкой осадка в муфельной печи в течение 1 ч при температуре 600 °С. В результате процесса дегидратации получали механическую смесь порошков, состоящую из частиц оксида кальция и оксида титана, которую в дальнейшем обрабатывали раствором соляной кислоты с целью выщелачивания оксида кальция. С целью предотвращения агломерации полученных частиц отмытый на фильтровальной перегородке влажный порошок оксида титана, подвергался обезвоживанию посредством вакуумной сушки при температуре 50–60 °С.

В дальнейшем синтезированный порошок диоксида титана подвергался металлотермическому восстановлению гидридом кальция с получением металлического титана по уравнению реакции



Синтез порошкового титана проводили по следующей методике. Предварительно приготовленную шихту, состоящую из измельченного гидрида кальция и диоксида титана различных стехиометрических соотношений (1:1, 1:1,5), загружали в металлическую лодочку и помещали в трубчатую печь. В результате проведения эксперимента смесь подвергалась нагреву до 800–1000 °С. В период нагрева, выдержки и охлаждения реакционной массы, осуществлялась непрерывная продувка внутренней полости трубки аргоном, с целью удаления водорода и предотвращения просачивания внутрь трубки атмосферных газов.

Полученные в результате прокаливания продукты реакции подвергались выщелачиванию раствором соляной кислоты, для удаления оксида кальция. Осадок металлического титана промывали дистиллированной водой и ацетоном с целью осушения и предотвращения окисления.

Анализ формы размеров и состава частиц полученных осадков оксида титана и металлического титана осуществляли с помощью лазерного анализатора частиц «Microsizer 201» и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N японской фирмы Hitachi, с приставкой для рентгеноспектрального анализа фирмы Bruker. Удельная поверхность порошков определялась по методу БЭТ.

Результаты и обсуждения. В результате проведения процесса щелочного гидролиза раствора тетрахлорида титана при стехиометрическом соотношении исходных веществ средний размер частиц составил 21,6 мкм. С увеличением отношения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к TiCl_4 наблюдается уменьшение среднего размера диаметра частиц TiO_2 до 400 нм (рис. 1).

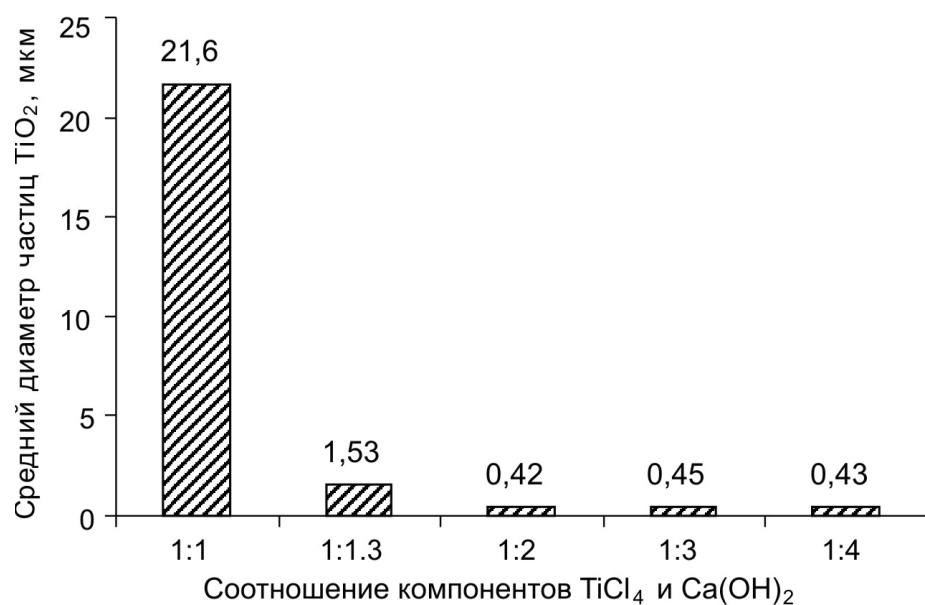


Рис. 1. Влияние стехиометрического соотношения $\text{TiCl}_4:\text{Ca}(\text{OH})_2$ на средний диаметр частиц TiO_2

Как видно на рис. 1, нет необходимости в повышении содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ более чем 2:1, так как это не способствует уменьшению размера частиц. Уменьшение размеров синтезируемых частиц можно объяснить тем, что в результате взаимодействия исходных компонентов происходит образование частиц оксигидрата титана преимущественно на поверхности осадителя $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выступающего в качестве затравки. Добавка гидроксида кальция препятствует агрегации частиц оксигидрата. В процессе прокаливания порошков образующийся оксид кальция препятствует агрегации формирующихся ультрадисперсных частиц оксида титана. В дальнейшем в процессе выщелачивания оксид кальция вымывается из продукта без изменения состава и свойств диоксида титана.

Анализ порошков на лазерном анализаторе частиц показал, что частицы оксида титана неоднородны по размеру и характеризуются полимодальным распределением (рис. 2).

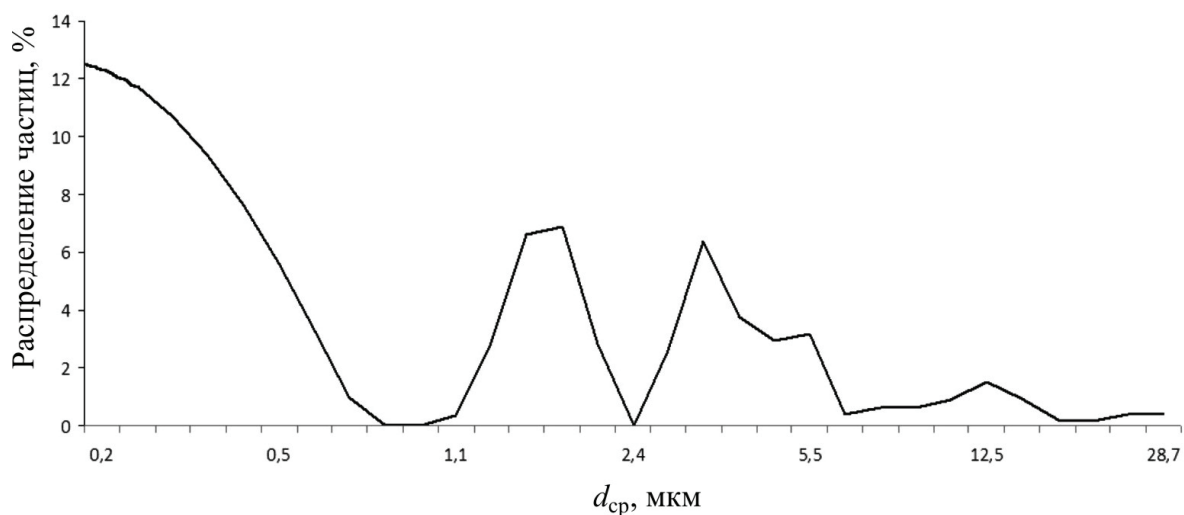


Рис. 2. Кривая распределения частиц TiO_2

С целью повышения однородности формируемых частиц исследовалась равномерность подачи суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к раствору TiCl_4 .

Подача суспензии гидроксида кальция к раствору TiCl_4 осуществлялась с помощью перистальтического насоса LS 301 со скоростью 4,5 мл/мин при двукратном избытке гидроксида кальция от стехиометрического, средний размер частиц TiO_2 при этом составил 0,48 мкм. Таким образом, размер частиц TiO_2 при порционной (полунепрерывной) подаче измельченного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ практически сопоставим с размером частиц, полученных при равномерной (непрерывной) подаче суспензии.

Анализ частиц диоксида титана, проведенный с помощью электронного микроскопа, показал, что полученные продукты состоят из отдельных мельчайших частиц, средний размер которых составляет около 100 нм (рис. 3).

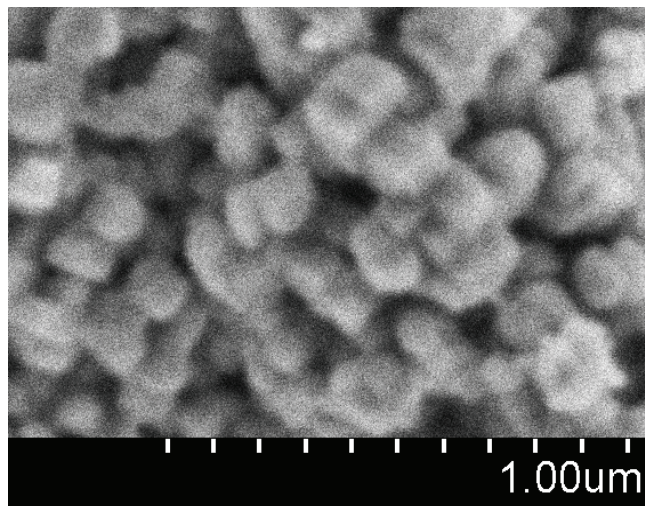


Рис. 3. Микрофотография частиц TiO_2

Эти данные хорошо согласуются с результатами анализа удельной поверхности диоксида титана по методу БЭТ, в соответствии с которым частицы полученного продукта обладают сравнительно высокой удельной поверхностью $14,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Пересчет удельной поверхности на размер частиц показал, что средний диаметр частиц порошка составляет 105 нм.

Полученный ультрадисперсный порошок оксида титана использовали в качестве прекурсора для синтеза порошка металлического титана методом металлотермического восстановления гидридом кальция.

В таблице представлено влияние условий проведения синтеза на размер получаемых частиц металлического титана оцененный с помощью лазерного анализатора частиц.

Средний размер частиц титана в зависимости от условий процесса

Отношение $\text{CaH}_2:\text{TiO}_2$	Размер частиц, мкм, при температуре ($^{\circ}\text{C}$)		
	800	900	1000
1:1	0,43	1,32	5,63
1,5:1,0	1,22	1,74	6,54

Как видно из таблицы, повышение температуры неблагоприятно сказывается на размере получаемых частиц, но снижение температуры ниже $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ нежелательно из-за низкой степени превращения диоксида

титана. Негативно также сказывается на размере частиц и увеличение избытка гидрида кальция.

Получаемые частицы титана неоднородны по размеру и обладают полимодальным распределением, основной пик приходится на область значений 0,2 мкм (рис. 4).

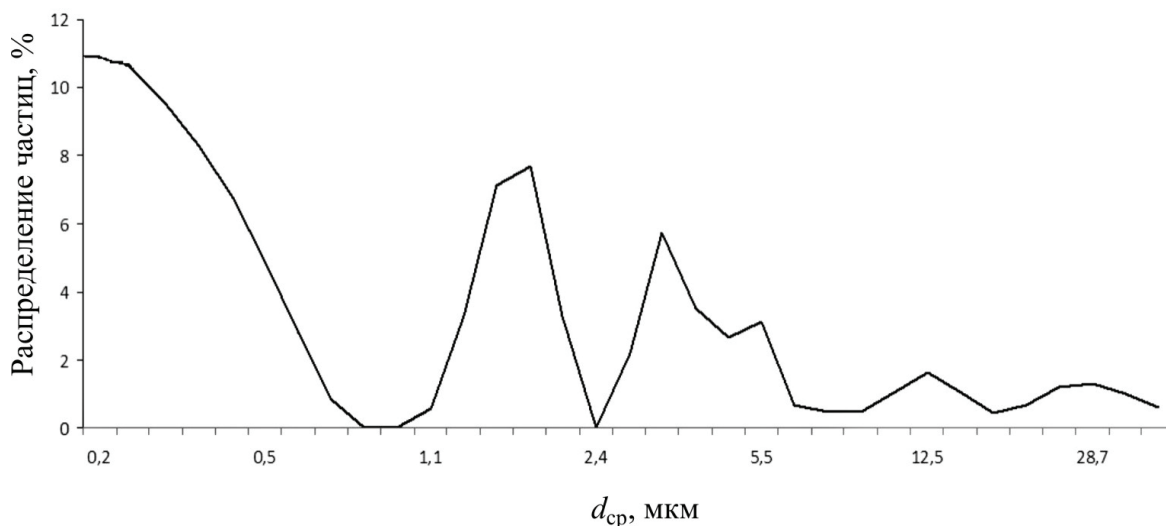


Рис. 4. Кривая распределения частиц Ti

Анализ порошков на электронном микроскопе (рис. 5) показал, что полученные продукты состоят из отдельных мельчайших частиц, средний размер которых составляет порядка 150–200 нм. Эти данные также хорошо согласуются с результатами анализа по методу БЭТ, в соответствии с которым величина удельной поверхности частиц порошка металлического титана составляет $17,6 \text{ м}^2/\text{г}$, что в пересчете на диаметр частиц составляет 181 нм.

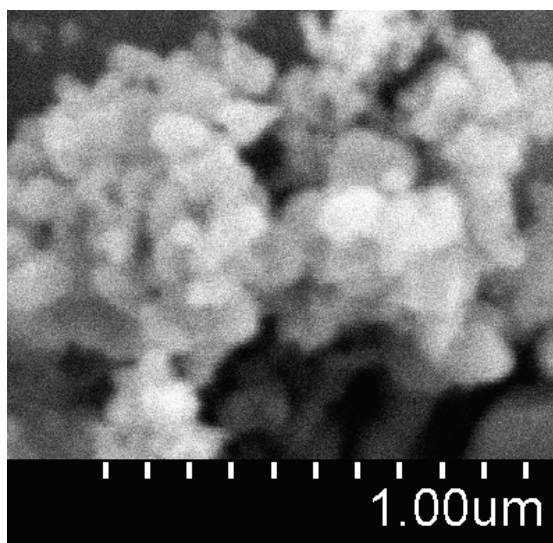


Рис. 5. Микрофотография частиц титана

Результаты рентгеноспектрального анализа порошков металлического титана показали, что состав продукта содержит 98,58 % титана.

Полученные результаты исследований выявили возможность влияния на состав, удельную поверхность и качество порошков металлического титана как условий получения прекурсора – диоксида титана, так и условий металлотермического восстановления диоксида титана гидридом кальция.

Синтезированный в лабораторных условиях ультрадисперсный порошок титана обладает относительно высокой удельной поверхностью и отличается низким содержанием примесных элементов.

Список литературы

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.

2. Порошки титана [Электронный ресурс]. – URL: http://www.polema.net/production/metal_powder/titan (дата обращения: 09.03.2011).

3. Производство изделий из титановых порошков / Б.Я. Воробьев, Ю.Г. Олесов, В.А. Дрозденко. – Киев: Техника, 2006. – 174 с.

4. Основные сферы применения титановых порошков / А.И. Замятин, В.А. Тихонов, С.В. Лановецкий, О.К. Косвинцев // Молодежная наука в развитии регионов: материалы Всерос. конф. студ. и молодых ученых с междунар. участием / Березник. фил. Перм. гос. техн. ун-та. – Пермь, 2011. – 575 с.

5. Твердофазовый синтез нанопорошка оксида титана, допированного серой / К.С. Бесага, И.В. Луцюк, Я.И. Вахула // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 2.

6. Евтушенко Ю.М., Ромашкин С.В. Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, № 11.

7. Определение удельной поверхности частиц [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.active-nano.ru> (дата обращения: 19.05.2011).

Получено 2.06.2011