

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по направлению
подготовки магистров образовательной области
«Металлургия, машиностроение и материалобработка»*



Санкт-Петербург
2012

УДК 621.771
М54

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор СПбГПУ

О. В. Толочко

Кандидат технических наук, доцент ПИМаш (ЛМЗ-ВТУЗ)

А. В. Гоциридзе

Авторы:

А. И. Рудской, В. Н. Цеменко, С. А. Котов, Р. А. Паршиков

Методы получения и исследования металлических наноматериалов : учеб. пособие / А. И. Рудской [и др.]. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 198 с.

В учебном пособии системно излагаются вопросы терминологии наноматериалов, основные методы получения и свойства порошковых наноматериалов. Представлено описание методов исследования структуры и свойств наноматериалов, а также рассмотрены основные нанотехнологии и области применения порошковых наноматериалов.

Учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по магистерской программе «Методы получения и обработки металлических наноматериалов» направления подготовки магистров «Материаловедение и технологии материалов» при изучении дисциплины «Методы получения и исследования металлических наноматериалов». Пособие может быть полезно для аспирантов и студентов, занимающихся проблемами получения, обработки и исследования металлических порошковых наноматериалов.

Пособие может быть использовано в системах повышения квалификации и учреждениях дополнительного профессионального образования.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

ISBN 978-5-7422-3696-2

© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1. Наноматериалы и нанотехнологии – история, современность и перспективы..... | 8 |
| Глава 2. Понятие о наноматериалах. Основы классификации и типы структур наноматериалов..... | 12 |
| 2.1. Терминология..... | 12 |
| 2.2. Классификация и основные типы структур наноматериалов | 15 |
| 2.3. Структура наноматериалов на основе углерода..... | 18 |
| Глава 3. Технологические особенности получения и свойства нанопорошков | 48 |
| 3.1. Методы получения нанопорошков..... | 50 |
| 3.1.1. Газофазный синтез..... | 51 |
| 3.1.2. Метод термического разложения и восстановления солей..... | 77 |
| 3.1.3. Получение наноразмерных порошков путем диспергирования..... | 83 |
| 3.1.4. Получение наноразмерных порошков методами высокоэнергетического синтеза..... | 89 |
| 3.2. Свойства нанопорошков..... | 97 |
| 3.2.1. Физические причины специфики наноматериалов..... | 98 |
| 3.2.2. Свойства изолированных наночастиц..... | 102 |
| Глава 4. Получение компактных наноструктурированных материалов..... | 110 |
| 4.1. Особенности компактирования наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии..... | 110 |

| | |
|---|-----|
| 4.2. Методы нанесения покрытий осаждением на подложку..... | 118 |
| 4.3. Нанотехнологические аспекты металлических материалов в условиях интенсивной пластической деформации..... | 125 |
| 4.3.1. Основные методы интенсивной пластической деформации..... | 126 |
| Глава 5. Основные методы исследования наноматериалов.. | 152 |
| 5.1. Электронная микроскопия..... | 152 |
| 5.2. Спектральные методы исследования..... | 161 |
| 5.3. Сканирующие зондовые методы исследования..... | 164 |
| Глава 6. Области применения наноматериалов..... | 170 |
| 6.1. Наноструктурированные материалы в развитии металлургии..... | 173 |
| 6.2. Конструкционные материалы..... | 176 |
| 6.3. Автомобильная промышленность..... | 181 |
| 6.4. Нанокompозиционные материалы с памятью формы..... | 182 |
| 6.5. Нанoeлектроника и вычислительная техника..... | 186 |
| 6.6. Применение наноматериалов в военной технике..... | 187 |
| 6.7. Наноструктурированные материалы в биологии и медицине..... | 194 |
| Библиографический список..... | 197 |

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире наблюдается огромный интерес к субмикрокристаллическим (СМК) и нанокристаллическим (НК) материалам. Этот интерес обусловлен тем фактом, что измельчение структуры материала позволяет решить важную проблему материаловедения – получение материалов с однородной микроструктурой и прогнозируемыми на этой основе физико-механическими свойствами и долговечностью. Этот интерес объясняется также стремлением улучшить эти свойства металлических материалов вследствие получения в них СМК и НК структуры.

Существует большое разнообразие методов физико-химического воздействия на металлические материалы в процессах кристаллизации, деформации, термической обработки, приводящих к измельчению структуры. Тем не менее, традиционные технологии производства металлических материалов обычно придают им крупнозернистое строение, поскольку в большинстве из них используется такая температура обработки, при которой возникающие мелкие зерна нестабильны и увеличиваются в результате роста.

Впервые термин «нанокристаллические материалы» был введен Г. Глейтером. Главный акцент был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для существенного изменения свойств твердых тел. По оценкам ряда исследователей доля поверхностей раздела в общем объеме материала должна составлять примерно 50% и более. Размер зерен в СМК и НК материалах лежит в пределах 10-100 межатомных расстояний. Для СМК и НК материалов среднее расстояние между границами зерен должно быть меньше, чем 1000 нм во всех направлениях. Таким образом, из-за большой протяженности границ, а также из-за существенных особенностей строения СМК и НК материалы представляют и своеобразный поликристалл, состоящий из двух фаз: зеренной и зер-

нограничной. При этом зернограничная фаза включает в себя не только границу, но и некоторую приграничную относительно нее зону. Чем больше протяженность границ и менее неравновесно их состояние, тем большее влияние оказывает зернограничная фаза на свойства мелкозернистого материала в целом.

Среди основных составляющих науки о наноматериалах и нанотехнологиях можно выделить следующие:

1) фундаментальные исследования свойств материалов на наномасштабном уровне;

2) развитие нанотехнологий как для целенаправленного создания наноматериалов, так и поиска и использования природных объектов с наноструктурными элементами;

3) создание готовых изделий с использованием наноматериалов и интеграция наноматериалов и нанотехнологий в различные отрасли промышленности и науки;

4) развитие средств и методов исследования структуры и свойств наноматериалов, а также методов контроля и аттестации изделий и полуфабрикатов для нанотехнологий.

Начало XXI века ознаменовалось революционным началом развития нанотехнологий и наноматериалов. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине). Считается, что интенсивное развитие nanoиндустрии началось благодаря выдающимся достижениям фундаментальной науки – открытию фуллеренов и нанотрубок и созданию сканирующего микроскопа. Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из

определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств. Некоторые эксперты даже предсказывают, что XXI век будет веком нанотехнологий (по аналогии с тем как XIX век называли веком пара, а XX век – веком атома и компьютера).

Такие перспективы требуют оперативного внедрения в образовательные программы дисциплин, необходимых для подготовки специалистов, способных эффективно и на современном уровне решать фундаментальные и прикладные задачи в области наноматериалов и нанотехнологий.

Данное пособие преследует цель ознакомить студентов, занимающихся в области материаловедения и технологии новых материалов с основными представлениями о наноматериалах, их структуре и свойствах, технологиях их получения и обработки, методах их исследования и некоторых областях применения.

ГЛАВА 1. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНО-ТЕХНОЛОГИИ – ИСТОРИЯ, СОВРЕМЕННОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Над возможностью разработки нанотехнологий и создания наноматериалов люди стали задумываться достаточно давно. Так, древнеримский поэт и ученый Тит Лукреций Кар в своем произведении «О природе вещей» вводит понятия о «первоначалах вещей», складывая и сочетая которые можно получать различные вещества с различными свойствами: «Первоначала вещей, как теперь ты легко убедишься, лишь до известных границ разнородны, бывают по формам. Если бы не было так, то тогда непременно иные были б должны семена достигать величин необъятных. Ибо, при свойственных им одинаково малых размерах, не допускают они и значительной разницы в формах». Мысли об использовании отдельных сверхмелких частиц для создания нужных предметов и материалов приходили в голову как средневековым алхимикам, так и выдающимся ученым 17-18 веков, например, М.В. Ломоносову и французскому П. Гассенди. Русский писатель Н.С. Лесков в своем знаменитом произведении о тульском механике Левше описывает практически классический пример нанотехнологии производства «механической блохи». При этом имеется загадочное совпадение – для наблюдения «наногвоздей» в подковах блохи по Лескову требовалось увеличение в 5 миллионов раз, то есть как раз предел возможностей современных атомно-силовых микроскопов, являющихся одним из основных средств исследования наноструктурных материалов. В современном научно-методическом плане на возможность создания новых материалов путем сборки малоразмерных объектов (атомов, молекул или их групп) указал нобелевский лауреат Р. Фейнман в 1959 г.

Термин «нанотехнология» впервые предложил японец Н. Танигучи в 1974 г. На возможность создания материалов с разме-

рами зерен менее 100 нм, которые должны обладать многими интересными и полезными дополнительными свойствами по сравнению с традиционными микроструктурными материалами, указал немецкий ученый Г. Глейтер в 1981 г. Он же и независимо от него отечественный ученый И. Д. Морохов ввели в научную литературу представления о нанокристаллах. Позднее Г. Глейтер ввел в научный обиход также термины нанокристаллические материалы, наноструктурные, нанофазные, нанокомпозитные и т. д.

В настоящее время интерес к новому классу материалов в области как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности и бизнеса постоянно увеличивается. Это обусловлено такими причинами как:

- стремление к миниатюризации изделий;
- уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии;
- необходимостью разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами;
- развитие новых технологических приемов и методов, базирующиеся на принципах самосборки и самоорганизации;
- практическое внедрение современных приборов исследования и контроля наноматериалов (зондовая микроскопия, рентгеновские методы, нанотвердость);
- развитие и внедрение новых технологий (ионно-плазменные технологии обработки поверхности и создания тонких слоев и пленок, LIGA-технологии, представляющие собой последовательность процессов литографии, гальваники и формовки, технологий получения и формования нанопорошков).

Развитие фундаментальных и прикладных представлений о наноматериалах и нанотехнологиях уже в ближайшие годы может привести к кардинальным изменениям во многих сферах челове-

ской деятельности: в материаловедении, энергетике, электронике, информатике, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве, экологии. Наряду с компьютерно-информационными технологиями и биотехнологиями, нанотехнологии являются фундаментом научно-технической революции в XXI веке.

Дополнительные капиталовложения в наноструктурные исследования для медико-биологического и химико-фармацевтического применения сравнимы с дополнительными вложениями средств на аналогичные исследования в области электроники. В развитых странах осознание ключевой роли, которую уже в недалеком будущем будут играть результаты работ по нанотехнологиям, привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию на основе государственной поддержки. Так, в 2000 г. в США принята приоритетная долгосрочная комплексная программа, названная Национальной нанотехнологической инициативой и рассматриваемая как эффективный инструмент, способный обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. К настоящему времени бюджетное финансирование этой программы увеличилось по сравнению с 2000 г. Аналогичные программы приняты уже более чем в тридцати странах мира, в том числе Европейским союзом, Японией, Китаем, Бразилией и рядом других стран.

Особенностью современного этапа зарубежной науки являются высокий технологический уровень исследований, тщательная характеристика полученных веществ по составу и структуре, обеспечение высокой селективности по размеру наночастиц, защита поверхности наночастиц от примесей. Основное направление наноструктурных исследований уже почти полностью сместилось от изучения и применения нанокристаллических веществ и материалов в область нанотехнологии, т. е. создания изделий и устройств с наноразмерными элементами. Основные области применения наноразмерных элементов - это

электроника, медицина, химическая фармацевтика и биология. В последних трех областях проводимые сейчас исследования еще недавно выглядели фантастикой - это создание микронасосов и микросредств для доставки лекарств непосредственно к больным клеткам того или иного органа и других искусственных биологических наноструктур разного функционального назначения.

Ознакомление с вопросами наноматериалов и нанотехнологий имеет особую важность именно для подготовки специалистов, связанных с науками о материалах. Это обусловлено междисциплинарным характером проблемы развития нанотехнологий.

Одним из важнейших условий быстрого и успешного развития нанотехнологии является разработка учебных курсов и программ, которые позволяют профессионально подготовить новое поколение исследователей, инженеров и рабочих, способных работать в этой новой, достаточно сложной и мультидисциплинарной области науки и техники. В США ключевую роль в финансировании программ образования и профессиональной подготовки в областях, прямо или косвенно связанных с нанотехнологиями, и мероприятий играет Национальный научный фонд совместно с Министерством обороны, Национальным институтом стандартов и технологии, Национальным институтом здоровья и рядом других федеральных агентств.

В России интенсивные исследования наноматериалов начались с запозданием на 3-5 лет. При этом если по фундаментальным исследованиям Россия пока не очень сильно отстает от развитых стран, то по приборному обеспечению и технологиям отставание уже велико.

ГЛАВА 2. ПОНЯТИЕ О НАНОМАТЕРИАЛАХ. ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И ТИПЫ СТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ

Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям в настоящее время только устанавливается. Существует несколько подходов к тому, как определять, что такое наноматериалы (рис. 2.1).

Самый простой подход связан с геометрическими размерами структуры таких материалов. Согласно такому подходу материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называют наноструктурными (или иначе нанофазными, нанокристаллическими).

Выбор такого диапазона размеров не случаен, а определяется существованием ряда размерных эффектов и совпадением размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Нижний предел считается связанным с нижним пределом симметрии нанокристаллического материала. Дело в том, что по мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда будет наступать потеря

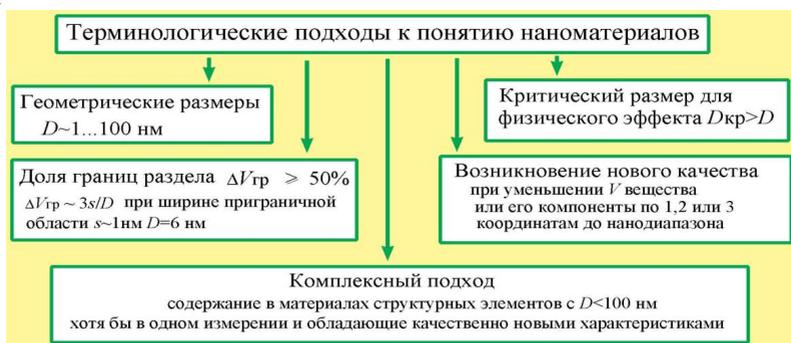


Рис. 2.1. Терминологические подходы к понятию наноматериалов

некоторых элементов симметрии. Для наиболее широко распространенных кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой такой критический размер равен трем координационным сферам, что для случая железа составляет около 0,5 нм, а для никеля - около 0,6 нм. Величина верхнего предела обусловлена тем, что заметные и интересные с технической точки зрения изменения физико-механических (прочности, твердости) и других свойств материалов начинаются при снижении размеров зерен именно ниже 100 нм.

Второй подход связан с огромной ролью многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах в формировании их свойств. В соответствии с ним размер зерен (D) в наноматериалах определялся в интервале нескольких нанометров, т.е. в интервале, когда объемная доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет $\Delta V \approx 50\%$ и более. Эта доля приблизительно оценивается из соотношения $\Delta V \sim 3s/D$, где s - ширина приграничной области. При разумном значении s около 1 нм 50 %-я доля поверхностей раздела достигается при $D = 6$ нм.

Существует так же подход, в соответствии с которым для наноматериалов наибольший размер одного из структурных элементов должен быть равен или быть меньше размера, характерного для определенного физического явления. Так для прочностных свойств это будет размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств – размер однодоменного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов. Существенными недостатками такого подхода являются, во-первых, несоответствие размеров структурных элементов для разных свойств и материалов и, во-вторых, большой разброс характерных размеров для разных состояний одного и того же материала (например, отдельные частицы нанопорошка и зерна в поликристалле – см. табл. 2.1).

Некоторые ученые считают, что если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это ка-

чество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними - к нанотехнологиям.

Таблица 2.1

Расчетные значения размеров частиц и зерен, не содержащих дислокационных петель, нм

| Материал | Cu | Al | Ni | α -Fe |
|---------------------------|-----|----|-----|--------------|
| отдельные частицы порошка | 250 | 60 | 140 | 23 |
| зерна в поликристалле | 38 | 18 | 16 | 3 |

На сегодняшний момент может быть предложена терминология, где используются следующие определения:

нанотехнология - совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

наноматериалы - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

наносистемная техника - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Следует отметить, что наряду с термином *наноматериалы*, который к настоящему времени получает все более широкое применение, получили распространение также равноправные термины «*ультрадисперсные материалы*», «*ультрадисперсные системы*» (в отечественной литературе) и «*наноструктурные материалы*» (в западных источниках).

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ

В соответствии с приведенной на предыдущей странице терминологией наноматериалы можно разделить на четыре основные группы (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Классификация наноматериалов

Первая группа включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна, очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т. п. Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких их слоев (для пленки). В связи с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде наноизделий.

Вторая группа включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне 1 мкм...1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов и их можно классифицировать как наноматериалов с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

Третья группа представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких мм). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1...100 нм. В свою очередь третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса.

В *первый класс* входят однофазные материалы (в соответствии с терминологией микроструктурно однородные материалы), структура и / или химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии далеко от равновесия. К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко *второму классу* можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков)

с различной структурой и / или составом. Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

Вторая и третья группы наноматериалов подпадают под более узкие определения *нанокристаллических* или *нанофазных материалов*.

К *четвертой группе* относятся композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов. При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и / или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой пленкой) и второй категории (например, композиты упрочненные волокнами и / или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием). Можно выделить также композиционные материалы со сложным использованием наноконпонентов.

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. В связи с этим целесообразно классифицировать структуры наноматериалов по этим признакам (рис. 2.3). По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные. Разумеется, толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения порядка 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ, обычно выделяют четыре типа структур наноматериалов. К первому относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Ко второму типу относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третий тип включает наноматериалы с наночастицами и нановолокнами, отнесенные к первой категории.

териалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. Четвертый тип представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся в частности дисперсно-упрочненные материалы.

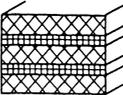
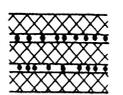
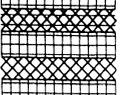
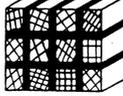
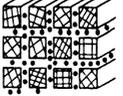
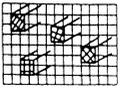
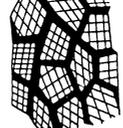
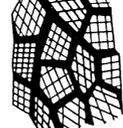
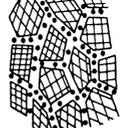
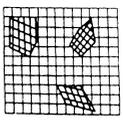
| Характер распределения | кристаллитное | | | матричное |
|------------------------|---|---|---|---|
| | состав кристаллитов и границ одинаковый | состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ | состав и кристаллитов и границ различный | |
| Химический состав | | | | кристаллиты распределены в матрице другого состава |
| Форма кристаллитов: | | | | |
| Слоистая |  |  |  |  |
| Волокнистая |  |  |  |  |
| Равноосная |  |  |  |  |

Рис. 2.3. Основные типы структуры наноматериалов

2.3. СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

До недавнего времени были известны две полиморфные модификации углерода - алмаз и графит. Но во второй половине прошлого столетия были теоретически предсказаны, а затем впервые синтезированы еще две модификации углерода - карбин (1967 г.) и фуллерен (1985 г.). Оказалось, что обе модификации могут существовать в природных условиях. Еще одной модификацией углерода являются

наноразмерные углеродные трубки, экспериментально обнаруженные в 1991 г. и близкие по механизму образования к фуллеренам. Внешний вид, физические и химические свойства перечисленных аллотропных модификаций углерода резко различаются, несмотря на то, что в их образовании участвуют одни и те же атомы. Такое различие определяется разным типом связей, соединяющих атомы углерода.

Открытие и исследование структуры и свойств фуллеренов было отмечено Нобелевской премией по химии в 1996 г. (Г. Крото, Р. Керл, Р. Смолли). К этому времени было осознано, что фуллерены, их химические производные и родственные структуры (нанотрубки, нанолуковицы и др.) могут стать основой материалов XXI в. Начался настоящий бум в разработке методов получения фуллереноподобных структур в промышленных количествах, их исследовании и поиске областей применения.

Алмаз, графит и аморфный углерод

Обычными формами существования углерода в свободном состоянии являются алмаз и графит. Основное отличие в строении алмаза и графита - кристаллическая решетка. Алмаз имеет пространственную структуру, в которой атомы углерода, образующие между собой сильные химические связи, ориентированы относительно друг друга не в плоскости, а в пространстве. Длина связи углерод-углерод в алмазе равна 0,154 нм.

Элементарная ячейка кристалла алмаза представляет собой тетраэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода. Атомы, расположенные в вершине тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра и, таким образом, также окружены каждый еще четырьмя атомами и т.д. Координационное число углерода в решетке алмаза, следовательно, равно четырем. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии друг от друга. Каждый из них связан с другими атомами углерода

неполярной ковалентной связью, и они образуют в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую молекулу.

В решетке графита расстояние между соседними атомами углерода (сторона каждого шестиугольника) 0,142 нм, между соседними плоскостями 0,335 нм. Каждый атом углерода в плоскостях графита (в графеновых плоскостях) связан с тремя соседними атомами неполярными ковалентными связями. Связь между атомами углерода, расположенными в соседних плоскостях, очень слабая (межмолекулярная, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса). В связи с такими особенностями, кристаллы графита легко расслаиваются на отдельные чешуйки даже при малых нагрузках. Теплопроводность графита, измеренная в направлении плоскости слоев, в пять раз больше теплопроводности, измеренной в поперечном направлении; электрическая проводимость в плоскостном направлении в десять тысяч раз превышает проводимость в поперечном направлении. Различают две модификации графита: *α-графит* (гексагональный) и *β-графит* (ромбоэдрический). Они отличаются упаковкой слоев. У *α-графита* половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольника, а у *β-графита* каждый четвертый слой повторяет первый. *β-Графит* в чистом виде не наблюдается, так как является метастабильной фазой. Однако в природных графитах содержание ромбоэдрической фазы может достигать 30 %.

В основе строения аморфного углерода лежит разупорядоченная структура монокристаллического графита. Это кокс, бурые и каменные угли, сажа, активированный уголь.

Кокс - твердый пористый продукт серого цвета, получаемый коксованием каменного угля. Его применяют для выплавки чугуна (доменный кокс) как высококачественное бездымное топливо, восстановитель железной руды, разрыхлитель шихтовых материалов. Кокс каменноугольный используют также как ваграночное топливо, в литейном производстве (литейный кокс), для бытовых целей

(бытовой кокс), в химической и ферросплавной отраслях промышленности (специальные виды кокса).

Сажа - аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов. Сажа прекрасный наполнитель для резин. В больших количествах ее используют для приготовления черной краски в полиграфической и лакокрасочной промышленности.

Активированный уголь по своим структурным характеристикам относится к группе микрокристаллических разновидностей углерода - это графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью 2-3 нм, которые в свою очередь образованы гексагональными кольцами.

Однако типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга в активных углях нарушена - слои беспорядочно сдвинуты и не совпадают в направлении, перпендикулярном их плоскости.

Кроме графитовых кристаллитов активные угли содержат от одной до двух третей аморфного углерода, наряду с этим присутствуют гетероатомы. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, определяет своеобразную пористую структуру активных углей, а также их адсорбционные и физико-механические свойства.

Пористая структура активных углей характеризуется наличием развитой системы пор, которые классифицируют по размерам на микропоры, мезопоры и макропоры.

| Поры | Размер, нм |
|-----------|------------|
| Микропоры | менее 1,6 |
| Мезопоры | 1,6-200 |
| Макропоры | более 200 |

Микропоры - наиболее мелкая разновидность пор, соизмеримая с размерами адсорбируемых молекул. Удельная поверхность микропор может достигать 1000 м²/г.

Мезопоры - поры, для которых характерно послойное заполнение поверхности адсорбируемыми молекулами, завершающееся их объемным заполнением по механизму капиллярной конденсации. Удельная поверхность мезопор может достигать 100-200 м²/г.

Макропоры - самая крупная разновидность пор, удельная поверхность которых обычно не превышает 0,5-0,2 м²/г. Макропоры в процессе адсорбции не заполняются, но выполняют роль транспортных каналов для доставки адсорбата к поверхности адсорбирующих пор.

Таким образом, хотя углеродная природа у всех описанных объектов одинаковая, но их структурные свойства сильно различаются. От структурных свойств зависят и все остальные характеристики углеродных материалов, что обуславливает и разные области их применения. Исследование свойств углеродных нанообъектов с различной структурой позволяет находить им все более широкое применение.

Карбин

Третью форму элементарного углерода - *карбин* открыли в 60-х г XX века. Это вещество впервые получено советскими химиками В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным и Ю. П. Кудрявцевым в Институте элементоорганических соединений Академии наук СССР.

Карбин имеет линейную структуру. Имеются две химические разновидности карбина: с двойными связями =C=C=C= (β -карбин) и чередующимися одинарными и тройными связями C=C—C=C (α -карбин). Карбин получают испарением графита при очень высоких температурах и последующей их конденсацией и кристаллизацией. В карбине расположение атомов углерода может быть линейным или в виде цепочек, способных образовывать кольцевые структуры.

Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причем под воздействием света его проводимость сильно увеличивается. На этом

свойстве основано первое практическое применение - в фотоэлементах. Карбиновые фотоэлементы надежны вплоть до 500 °С, превосходя по этому свойству другие подобные приборы.

В результате немногочисленных исследований физических свойств карбина, синтезированного различными способами, установлено, например, что карбин: 1) обладает анизотропией электропроводности; 2) является полупроводником с шириной запрещенной зоны около 1,5 эВ, что делает его перспективным для использования в твердотельных коммутаторах; 3) имеет работу выхода электронов около 0,5 эВ, что может обеспечить уровень КПД термоэмиссионных преобразователей, использующих карбин в качестве коллектора, на уровне 70 %.

Углеродные волокна, чудесный и сверхпрочный конструкционный материал последних лет, состоят из поликристаллического карбина. Углеродные волокна получают термической обработкой полимерных волокон в среде благородных газов. Это сверхпрочные нити, обладающие проводниковыми свойствами. Из них в настоящее время изготавливают пуленепробиваемые жилеты, конструкционные элементы самолетов, ракет, ракетные двигатели, костюмы, обогреваемые электричеством, и многое другое. В начале восьмидесятых в США из этих волокон, обработанных эпоксидной смолой, был сделан самолет, облетевший без дозаправок и посадок весь Земной шар. Его сухая масса составляла не более 10% от взлетного веса.

Внешний вид, физические и химические свойства перечисленных аллотропных модификаций углерода резко различаются, несмотря на то, что в их образовании участвуют одни и те же атомы. Такое различие определяется разным типом связей, соединяющих атомы углерода.

Кластеры

Термин "кластер" происходит от английского "*cluster*" - скопление. В металловедении таким термином называют соединения, в ко-

торых атомы металлов образуют химическую связь между собой. Примерами таких металлических соединений могут быть CuAl_2 , NiTi , Fe_2Mo , Ni_3 , (Ti, Al) .

Кластеры углерода относятся к категории кластеров с сильной атомной связью. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем какой-либо элемент периодической системы, что подтверждается, например, повсеместным образованием сажи.

Для получения кластеров углерода может быть использовано лазерное испарение углеродной подложки в потоке гелия. Пучок электронейтральных кластеров фотоионизируется ультрафиолетовым лазером и анализируется масс-спектрометром. На первой стадии происходит синтез углеродных структур в виде линейных цепочек из моноатомного потока плазмы. На второй стадии, при достижении длины цепи до 10 и более атомов, линейные структуры замыкаются. Образование C_2 и C_{10} , судя по экспериментальным данным, наиболее вероятно. Далее происходит последовательное столкновение и соединение этих структур с образованием углеродных кластеров-зародышей. От симметрии кластера-зародыша будет зависеть конечный продукт синтеза. При этом возможен синтез таких молекул, как C_{60} и C_{70} . Для молекул с числом атомов более 70 возможны кластеры-зародыши с количеством фрагментов больше трех и большей размерностью самих фрагментов.

Когда количество кластеров-зародышей возрастает, они начинают сталкиваться, в результате чего происходит сборка больших кластеров с последующей кристаллизацией в молекулы фуллеренов. На этом этапе необходимо обращать внимание на симметрию получающихся кластеров-зародышей, от этого зависит количество эффективных столкновений, приводящих к наращиванию углеродного каркаса. Когда симметрия кластера-зародыша низкая, вероятность появления фуллерена на его основе уменьшается, так как в своей структуре он имеет участки поверхности, недоступные для

эффективных столкновений, приводящих к замкнутой системе - фуллерену.

Необходимо отметить, что такая схема сборки не единственная, возможно образование начальных кластеров с другой симметрией и, соответственно, с другой вероятностью сборки в фуллерен. При количестве атомов n менее 30 образуются кластеры со всеми значениями n , хотя некоторые пики заметнее других. Малые кластеры имеют линейную или замкнутую неплоскую моноциклическую геометрию.

Линейная структура с sp -гибридизацией наблюдается при нечетных значениях n , циклическая - при четных. Открытые структуры из 3, 11, 15, 19 или 23 атомов со стандартными углами наиболее заметны на спектре и, следовательно, более стабильны. Очень высокий пик на масс-спектре имеет кластер с числом атомов $n = 60$. Свойства кластеров зависят от количества входящих в них атомов. Большие кластеры могут содержать более 150 атомов, их диаметр составляет до 10 нм. Свойства кластеров отличаются от свойств как массивного твердого тела, так и отдельных атомов.

Фуллерены

В настоящее время понятие "фуллерены" применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C_n где $n = 60$ и более, и твердым телам на их основе. Однако еще недавно фуллереном (точнее, бакминстерфуллерен) называли молекулу C_{60} , то есть молекулу, состоящую из шестидесяти атомов углерода, расположенных на сферической поверхности.

Атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах равносторонних пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Эта молекула напоминает современный футбольный мяч, имеющий 12 черных пентагонов и 20 белых гексагонов. Все эти молекулярные соединения атомов углерода названы фуллеренами по имени американского инженера, дизайнера и архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, сконструировавшего купол павильона США на

выставке в Монреале в 1967 году в виде сочлененных пентагонов и гексагонов (рис. 2.4).

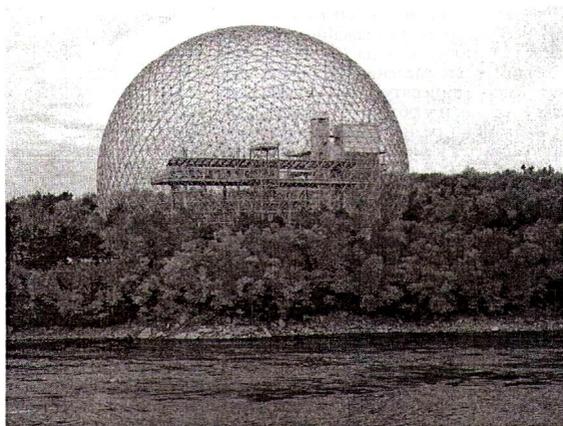


Рис. 2.4. Биосфера Фуллера (Павильон США на Экспо-67, ныне музей «Биосфера» в Монреале, Канада)

Фуллерен является четвертой аллотропной формой углерода (первые три - алмаз, графит и карбин). Молекула фуллерена содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые «запрещены» природой для неорганических молекул. В связи с этим следует признать, что молекула фуллерена является органической молекулой, а сам фуллерен представляет собой молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органической и неорганической материей.

Этим он уже чрезвычайно интересен. Вероятно, в ближайшее время развитие физики конденсированного состояния будет идти в направлении изучения строения и свойств органических материалов.

Впервые возможность существования высокосимметричной молекулы углерода, напоминающей футбольный мяч, была предсказана японскими учеными Осава и Йошида в 1970 году. Чуть позже российские ученые Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперин сделали первые теоретические квантовохимические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность.

Как часто бывает в истории науки, в то время многие ученые отнеслись к этой идее весьма скептически. Только 15 лет спустя, в 1985 году, английскому ученому Крото с сотрудниками (Смолли и Керл) удалось синтезировать молекулу C_{60} . Для этого твердая графитовая мишень подвергалась воздействию мощного лазерного излучения. В результате происходило образование плазмы, имеющей температуру 5000-10000 °С. В этой плазме и синтезировались молекулы C_{60} , которые идентифицировались методом масс-спектроскопии, т. е. с помощью прибора, позволяющего «сортировать» атомы и молекулы по их массам.

Разные фуллерены этого семейства отличаются числом атомов углерода и, соответственно, числом многоугольников и диаметром шара (сферы). Общий символ фуллеренов – C_n , где n - число атомов углерода, образующих данный фуллерен (рис. 2.5).

Атомы в фуллеренах в составе замкнутой оболочки находятся в строго фиксированном количестве (как правило, четном). Эта форма существования элементарного углерода является, в отличие от других, молекулярной (единица ее структуры молекула углерода). Подобные молекулы содержат определенное число атомов (60, 70, 76, 84 и т. д.), наиболее устойчивы C_{60} и C_{70} . Их поверхность сферическая (C_{60}) или сфероидальная.

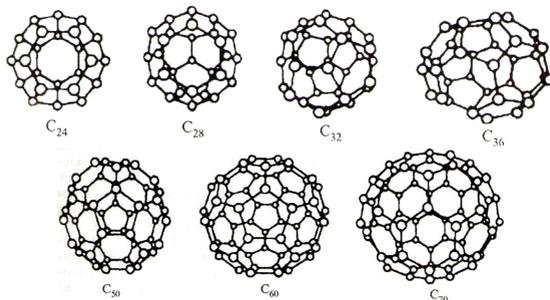


Рис. 2.5. Структура фуллеренов, составленных из пяти- и шестиугольных колец углерода

Следующий существенный шаг в исследовании фуллеренов был сделан в 1990 году, когда немецко-американской группе ученых под руководством Кретчмера и Хаффмана удалось синтезировать твердый фуллерен в виде микрокристаллов. Так как шестиугольник, в вершинах которого расположены атомы углерода, является основным элементом структуры как фуллерена, так и графита, логично предположить, что графит будет оптимальным исходным сырьем для синтеза фуллеренов.

В настоящее время наиболее эффективным способ синтеза - термическое разложение слоистой структуры графита на фрагменты, из которых затем формируются фуллерены.

Для построения рассматриваемой молекулы C_{60} простейшим способом, казалось бы, достаточно взять десять шестиугольников, содержащих 60 атомов и объединить их в замкнутую структуру. Однако для этого необходимо разрезать некоторые шестиугольники. Поскольку замкнутая поверхность не может быть построена только из шестиугольников, то фрагменты, из которых собирается молекула фуллерена должны быть меньших размеров. Например, ее можно собрать из шести двойных шестиугольников, состоящих из десяти атомов. Это, по всей видимости, является простейшим способом сборки молекулы фуллерена C_{60} . Такой способ может быть модифицирован, если собирать молекулу из фрагментов, содержащих двойные шестиугольники.

Структура других молекул фуллеренов получается добавлением (для высших) либо исключением (для низших) шестиугольников в структуру C_{60} . Так, фуллерен C_{70} получается из C_{60} путем добавления пояса из десяти шестиугольников. Форма C_{70} - регбийный мяч. Структура наинизшего фуллерена C_{20} получается исключением всех двадцати шестиугольников из C_{60} . Структура C_{20} - правильный додекаэдр, состоящий из двенадцати пятиугольников.

подавляющее большинство всевозможных фуллеренов (примерно до ста углеродных атомов) уже зафиксировано эксперимен-

тально. Как правило такие структуры обладают более низкими по отношению к C_{60} симметриями.

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. При оптимальных условиях генерации молекул фуллеренов нагревание графита должно быть умеренным, в результате чего продукты его распада будут состоять из фрагментов, являющихся элементами структуры молекул фуллеренов. При этом разрушаются связи между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого углерода на отдельные атомы. При этих условиях испаряемый графит состоит из фрагментов, включающих шестиугольные конфигурации атомов углерода. Из этих фрагментов и происходит сборка молекулы C_{60} и других фуллеренов.

Для разложения графита при получении фуллеренов используют как электрический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита. Эти процессы проводят в буферном газе, в качестве которого обычно используют гелий. Основная роль гелия, по-видимому, связана с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяемую при объединении фрагментов. Преимущество гелия перед другими типами буферного газа связано с характерной для этого атома высокой эффективностью тушения колебательных возбуждений молекул. Процесс необходимо проводить при оптимальном давлении буферного газа, так как при высоких давлениях затруднена агрегация фрагментов углерода.

Процесс синтеза кристаллического фуллерена оказался, как теперь представляется, достаточно простым. Сажа, получаемая при распылении углерода в электрической дуге между двумя угольными электродами, содержит определенное количество фуллерена. Вся проблема состояла в том, как отделить малые количества фуллерена от основной массы аморфного углерода, который получился при такой технологии. Кретчмер и Хаффман использовали способность

фуллерена, в отличие от графита, растворяться в органических растворителях. На первой стадии фуллеренсодержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного растворителя, в качестве которого используется бензол, толуол и другие вещества. При этом фуллерены, которые обладают значительной растворимостью в указанных веществах, отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в фуллеренсодержащей фракции составляет примерно 70-80 %. Типичное значение растворимости фуллеренов составляет несколько десятых долей мольного процента. Фуллерены образуют ярко окрашенные растворы, так, например, C_{60} темно-бурых.

Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию черного поликристаллического порошка, представляющего смесь разных фуллеренов. Типичный масс-спектр подобного продукта показывает, что экстракт фуллеренов на 80-90 % состоит из C_{60} и на 10-15 % из C_{70} . Кроме того, имеется небольшое количество (на уровне долей процента) высших фуллеренов, выделение которых из экстракта представляет довольно сложную техническую задачу.

Сепарация фуллеренов, входящих в состав экстракта, основана на идеях жидкостной хроматографии. Экстракт фуллеренов в одном из растворителей пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован оксид алюминия, активированный уголь, либо другой материал с высокими сорбционными характеристиками. Фуллерены сорбируются этим материалом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя. Эффективность экстракции определяется сочетанием сорбент - фуллерен - растворитель и обычно при использовании определенного сорбента и растворителя зависит от типа фуллерена. Поэтому растворитель, пропущенный через сорбент с сортированными на нем фуллеренами, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного вида, которые, тем самым, могут быть легко отделены друг от друга.

Существуют и другие способы выделения фуллерена из сажи, например, нагревание сажи в вакууме. Энергия связи молекул фуллерена значительно меньше энергии связи атомов углерода в графите, поэтому уже при невысоких температурах (около 200 °С) молекулы фуллерена вылетают из сажи и осаждаются на подложку, образуя микрокристаллическую пленку. Атомы же углерода при этом остаются в нагревателе.

C_{60} - это минимальный фуллерен, в котором пятиугольники не имеют общих ребер. Несмотря на большое количество атомов, молекулы фуллеренов компактны. Диаметр молекулы C_{60} равен 0,71 нм при толщине оболочки сферы = 0,1 нм. В структуре C_{60} имеются два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) является общей стороной шестиугольника и пятиугольника. Результаты экспериментов показывают, что длины этих связей соответственно равны 0,139 и 0,144 нм. Поэтому шестиугольники, составляющие C_{60} , несколько отличаются от правильных. При этом необходимо отметить, что все атомы углерода в молекуле C_{60} находятся в равнозначном положении, так что каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это подтверждается видом спектров ядерного магнитного резонанса молекулы C_{60} , содержащей изотоп ^{13}C . Для чистого образца этот спектр содержит только один резонанс.

В 1985 году Крото высказал предположение о том, что внутри сферы фуллерена можно помещать различные атомы, получая таким образом эндофуллерены (рис. 2.6). Вскоре после этого появились первые публикации, посвященные наблюдениям подобных соединений в масс-спектрах продуктов лазерного термического распыления графита, структура которого содержала внедренный порошок лантана.

При достаточно высокой интенсивности лазерного облучения в масс-спектре обнаруживалось присутствие соединения LaC_{60} , в котором атом лантана заключен внутри клетки фуллерена.

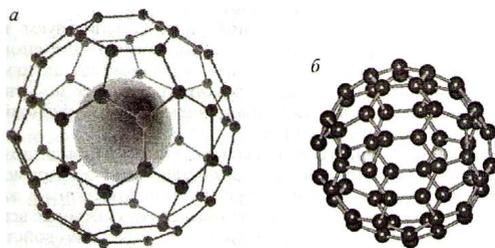


Рис. 2.6. Эндометаллофуллерен:
 а - схема; б - эндоэдральный комплекс $\text{Li}_2@C_{60}$

Наиболее эффективная технология получения эндоэдралов основана на тех же подходах, что и описанная выше технология получения фуллеренов. Сажа, содержащая, наряду с обыкновенными фуллеренами, также и эндоэдральные комплексы, может быть получена в результате термического распыления графита, к которому подмешан металлический порошок или порошок окиси металла, внедряемого (интеркалируемого) в фуллерен. При этом в оптимальных условиях выход эндоэдралов не превышает нескольких процентов от выхода фуллеренов.

Очень часто при традиционных синтезах эндоэдральных комплексов фуллеренов наблюдается выход комплексов не с одним, а с несколькими интеркалированными атомами, при этом одновременно растет в саже и доля высших фуллеренов. Так, при синтезе эндоэдральных комплексов со скандием получают соединения $\text{Sc}@C_{82}$, $\text{Sc}_2@C_{82}$, $\text{Sc}_3@C_{82}$, $\text{Sc}_2@C_{84}$, $\text{Sc}_2@C_{86}$. Встречаются также и эндоэдралы, включающие в свой состав и несколько атомов иттрия, формирующих оболочки в виде низших фуллеренов, которые включают в себя некоторые молекулы - CO , N_2 и др. Предполагается, что стабильность эндоэдральных комплексов растет с ростом размеров углеродной оболочки.

Для разделения и очистки эндоэдралов используют те же подходы, что и для разделения и очистки самих фуллеренов. Эти подходы, основанные на различной сорбционной активности различных фуллеренов и эндоэдралов в растворах по отношению к различным сорбентам, представляют собой разновидности жидкостной хроматографии.

Для реализации такого подхода необходимо, чтобы эндоэдрал, подлежащий выделению, обладал существенной растворимостью в тех растворителях, которые могут быть использованы в жидкостных хроматографах. Это позволяет выделить указанные вещества в чистом виде и исследовать их физико-химические свойства.

Молекулы C_{60} при комнатной температуре конденсируются в структуру с плотной упаковкой, где каждая молекула имеет 12 ближайших соседей. Такие молекулярные кристаллы называют фуллеритами. Установлено, что фуллерит имеет высокую степень кристаллического порядка. При комнатной температуре фуллерит, состоящий из кластеров C_{60} , имеет структуру кубической гранцентрированной (ГЦК) плотной упаковки (рис. 2.7), а при температуре менее 261 К - простую кубическую. При фазовом переходе меняются тип решетки и характер вращательного движения молекул в ее узлах.

Расстояние между центрами ближайших молекул в гранцентрированной решетке, удерживаемых слабыми вандерваальсовыми силами, составляет около 1 нм. Плотность данной формы углерода равна $1,69 \text{ г/см}^3$. Благодаря высокой симметричности и замкнутости всех связей молекулы C_{60} обладают высокой термической стабильностью ($\sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ в инертной среде).

В плотно упакованной решетке ГЦК фуллерита C_{60} на каждую молекулу приходится одна октаэдрическая пора радиусом 0,206 нм и две тетраэдрические - радиусом 0,112 нм. В эти поры могут быть внедрены различные атомы и небольшие молекулы (рис. 2.8). Такие материалы называют интеркалированными фуллеренами. Если они передают свои валентные электроны молекулам C_{60} , соединение называют фуллеридом, если нет - клатратом.

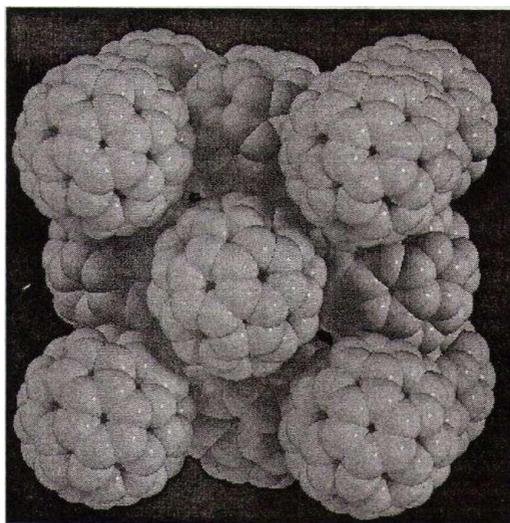


Рис. 2.7. Структура кристалла фуллерита (ГЦК-решетка)

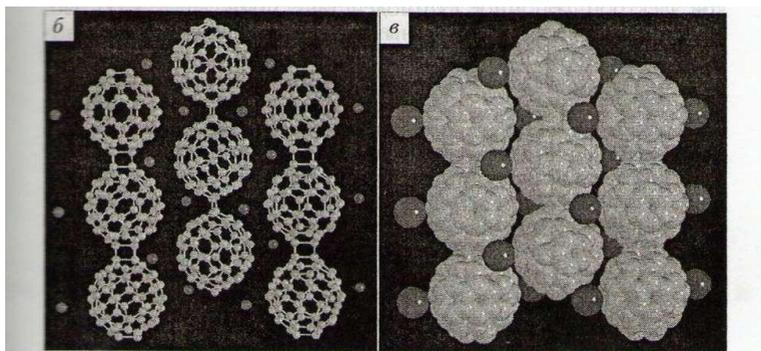


Рис. 2.8. Легированный фуллерит:
а – схема легирования фуллерита рубидием; *б* - структура интеркалированного рубидием фуллерита

Разработаны методы синтеза таких композиций, как металлофуллереновые пленки (распыление в вакууме и электрохимическое осаждение), полимерфуллерены и эндофуллерены (фуллереновые молекулы, содержащие в полости сферы один или несколько неуглеродных атомов). Эти композиции являются материалами с новыми свойствами, пригодными для использования в электронике, оптике, медицине, химической промышленности и др.

Чистый фуллерен при комнатной температуре является изолятором с величиной запрещенной зоны более 2 эВ или полупроводником с очень низкой проводимостью. Кристаллы C_{60} , легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние в диапазоне температур 19-55 К. Соединения типа K_3C_{60} и Rb_3C_{60} являются сверхпроводниками с достаточно высокими температурами сверхпроводящего перехода порядка 30 К и объемом сверхпроводящей фазы до 85 %. Такие температуры являлись рекордными для молекулярных сверхпроводников, пока в 1994 г. не был обнаружен металлофуллерен $Cu_n C_{60}$ с температурой перехода около 120 К, т. е. выше температуры жидкого азота. В отличие от сложных оксидов меди - это изотропные сверхпроводники, т. е. параметры сверхпроводящего состояния оказываются одинаковыми по всем кристаллографическим направлениям, что является следствием высокой симметрии кубической кристаллической решетки фуллерена.

Фуллерен, внутри которого расположены атомы таких элементов, как тербий, гадолиний и диспрозий, обладает свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять с помощью внешнего поля. В настоящее время в качестве накопителей информации используют магнитные диски, что дает возможность получить поверхностную плотность записи 10^7 бит/см². Если же в качестве носителей информации использовать фуллереновые магнитные диполи,

расположенные на поверхности жесткого диска на расстоянии 5 нм друг от друга, то плотность записи достигнет фантастического значения - 4×10^{12} бит/см².

Синтезированные из фуллеренов углеродные частицы имеют твердость около 40 ГПа и аномально высокую упругость, что обеспечивает очень перспективные свойства материалов: абразивный износ композита в 10 раз меньше, чем стали ШХ15, его коэффициент трения (0,1) соответствует уровню алмазоподобных покрытий.

Превращение фуллерена в алмаз происходит в более мягких условиях по сравнению с графитом. Это превращение при комнатной температуре реализуется уже при давлении 20 ГПа, в то время как для перевода графита в алмаз необходимо приложить давление 35-40 ГПа при температуре равной 900 °С.

С увеличением давления при синтезе фуллеритов до 13 ГПа получен быстрый рост плотности фуллеритов вплоть до 3,5 г/см³, что сопровождается ростом твердости до рекордного значения 300 ГПа, что в два раза превосходит твердость алмаза. Удельное сопротивление таких образцов при комнатной температуре также быстро возрастает до 10⁶ Ом/см. Такие материалы с уникальными механическими свойствами уже нашли применение для изготовления инденторов в устройствах для измерения твердости и трибологических характеристик твердых материалов, включая наноструктурные пленки.

Как выяснилось несколько позже, существуют и природные фуллерены. В 1992 г. они были обнаружены в природном углеродном минерале - шунгите. Свое название этот минерал получил от названия поселка Шуньга в Карелии. Правда, содержание фуллерена в шунгите очень незначительно, не превышает 0,001 %. Более того, в 1993 году в шунгитах были обнаружены и другие многоатомные молекулы и микрочастицы углерода - C₇₀, «нано- трубы», «матрешки», «луковицы».

Углеродные нанотрубки

Важное значение, помимо фуллеренов, имеют близкие по механизму образования углеродные наноразмерные трубки (УНТ - рис. 2.9). В 1991 г. японский исследователь С. Иджима, рассматривая в электронном микроскопе сажу, полученную в результате распыления графита в плазме электрической дуги, обнаружил тонкие протяженные нити - цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких нанометров и длиной до нескольких микрометров. Они состояли из одного или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев, торцы которых закрывались полусферической головкой. Они были названы нанотрубками.

Нанотрубки можно рассматривать как частный случай наноматериалов, под которыми понимают объекты с размерами около 10^9 м, хотя бы вдоль одной координаты. Диаметр нанотрубок отвечает этому требованию.

УНТ образуются в результате химических превращений углерода при высоких температурах. Можно выделить три основных способа их получения: электродуговое распыление графита, абляция графита с помощью лазерного или солнечного облучения и каталитическое разложение углеводородов. Обычно УНТ получают при конденсации углеродно-металлического пара путем каталитического пиролиза углеводородных композиций из CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 .

Нанотрубки и фуллерены можно назвать общим термином углеродные каркасные структуры. Углеродные каркасные структуры - это большие (иногда гигантские) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Это новая аллотропическая форма углерода, открытая в конце прошлого века. Главная особенность этих молекул - это их форма. Они выглядят как замкнутые пустотелые оболочки.

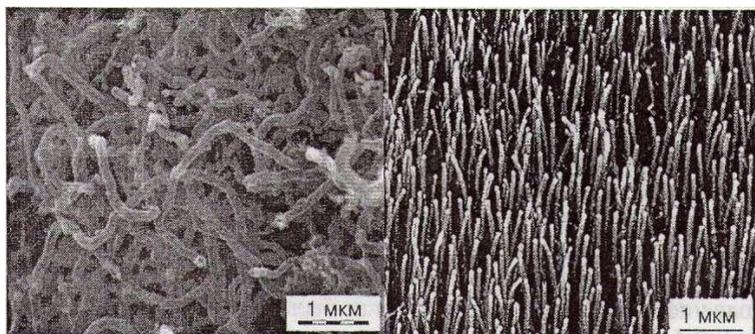


Рис. 2.9. Фотографии углеродных нанотрубок

В простейшем случае УНТ можно представить как свернутый в цилиндр лист графита моноатомной толщины, в котором атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников. Нанотрубки фактически являются своеобразными цилиндрическими молекулами диаметром примерно от половины нанометра и длиной до нескольких микрометров. УНТ различаются по диаметру и размещению шестиугольников по длине трубки. Идеальная однослойная нанотрубка образуется путем сворачивания плоскости графита, состоящей из правильных шестиугольников, в цилиндрическую поверхность. Идеальная нанотрубка, естественно, не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферами фуллерена, которые, кроме шестиугольников, включают пять пятиугольников. На концах нанотрубок образуются шапочки конической или полусферической формы.

Визуально структуру таких нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и «склеиваем» из нее цилиндр. Не содержащая дефектов одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита.

Результат сворачивания зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки и от хиральности нанотрубки. На рис. 2.10 приведены способы организации нанотрубок в зависимости от хиральности и угла сворачивания.



Рис. 2.10. Примеры некоторых из возможных структур нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа

Нанотрубки могут быть получены в виде одномерной структуры в результате сворачивания графитовой поверхности в трубку. Диаметр трубки и угол сворачивания (или шаг сворачивания) обычно характеризуются вектором сворачивания, кристаллографическим аналогом элементарной ячейки для двумерного графитового листа, из которого выкраивается единственный повторяющийся кусочек нанотрубки. Сворачивание производится так, чтобы начало и конец вектора совместились. Такая трубка не образует швов при сворачивании.

Нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных большим разнообразием форм и конфигураций. Поперечная структура у них, как правило, имеет две разновидности. Первую назвали русской матрешкой. Структура русской матрешки представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Вторая напоминает скатанный рулон или свиток. Для всех структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, составляет 0,34 нм.

Та или иная структура может быть получена в разных условиях синтеза. Наиболее распространена многослойная структура типа русской матрешки. Доказательство существования такой структуры де-

монстрируется с помощью применения специального манипулятора, который позволяет вытягивать внутренние слои нанотрубок, оставив внешние слои фиксированными.

Синтез УНТ осуществляется при лазерном облучении поверхности графита в атмосфере инертного буферного газа (гелия или аргона).

Графитовая мишень помещается в кварцевую трубку, расположенную внутри цилиндрической печи. Для ускорения образования нанотрубок графитовая мишень содержит небольшие количества кобальта и никеля. Газ под давлением при температуре в печи до 1200 °С прокачивается по трубке. Облучение торцевой поверхности мишени проводят с помощью неодимового лазера. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей зоны газом и осаждаются на водоохлаждаемом медном коллекторе, на котором и происходит образование нанотрубок. Таким методом можно получить трубки диаметром 10-20 нм и длиной 100 мкм.

Нанотрубки можно также синтезировать, используя электрическую дугу. Дуговой разряд возникает и горит в камере с охлаждаемыми водой стенками при давлении буферного газа (гелий или аргон) порядка 500 Торр. Обычно межэлектродное расстояние равно 1-2 мм, оно устанавливается автоматически. Чтобы получить максимальное количество нанотрубок, ток дуги должен быть 65-75 А, напряжение - 20-22 В, температура электронной плазмы - порядка 4000 К. В этих условиях графитовый анод интенсивно испаряется, поставляя отдельные атомы или пары атомов углерода, из которых на катоде или на охлажденных водой стенках камеры и формируются углеродные нанотрубки. В большинстве случаев на катоде образуется твердый осадок макроскопического размера (в виде плоского пятна диаметром 11-12 мм и толщиной до 1-1,5 мм). Он состоит из наносвязок - нитей длиной 1-3 мкм и диаметром 20-60 нм, содержащих 100-150 уложенных в гексагональную упаковку однослойных или многослойных нанотрубок. Нити наносвязок и

отдельные нанотрубки часто образуют беспорядочную (а иногда и упорядоченную) сеть, похожую на паутину (рис. 2.11). Пространство этой паутины заполнено другими компонентами частиц углерода; поскольку электронная плазма дуги неоднородна, не весь графит идет на строительство нанотрубок. Из большей части графитового анода образуются различные наночастицы или даже аморфный углерод, которые можно назвать общим словом – сажа.

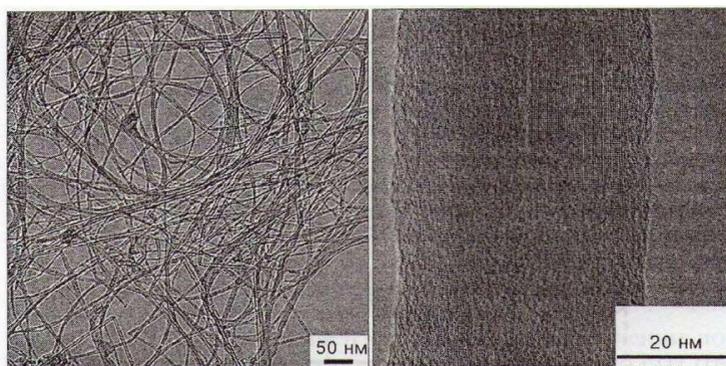


Рис. 2.11. Синтезированные углеродные нанотрубки

Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60 %. Продукты распыления содержат, наряду с частицами графита, также некоторое количество фуллеренов, осаждающихся на охлажденных стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного, чем анод. Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Компоненты помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая после добавления воды подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавать в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотноше-

нии 1:4 при температуре 750 °С в течение 5 мин. В результате такой обработки получается достаточно легкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм.

Большая производительность и выход нанотрубок возможны при каталитическом пиролизе газообразных углеводородов и последующем осаждении из пара. В качестве катализатора используется мелкодисперсный металлический порошок, который засыпается в керамический тигель, расположенный в кварцевой трубке. Последняя, в свою очередь, помещается в нагревательное устройство, позволяющее поддерживать регулируемую температуру в области от 700 до 1000 °С. По кварцевой трубке продувают смесь газообразного углеводорода и буферного газа. Обычно применяют смесь C_2H_2 и N_2 в соотношении 1:10. Процесс может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов. На поверхности катализатора вырастают длинные углеродные нити, многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятков микрометров с внутренним диаметром от 10 нм и внешним – 100 нм. Имеются также металлические частицы, покрытые многослойной графитовой оболочкой. В этом процессе трудно получить однородные нанотрубки, ибо каталитический порошок - слишком неоднородная среда, чтобы получить при выращивании однородную трубку.

В результате многочисленных исследований был найден оптимальный вариант: подложка, на которой нужно выращивать нанотрубки, должна быть пористой с высокой степенью однородности пор, заполненных частицами металлического катализатора. Если размеры частиц и пор совпадают, диаметр вырастающих трубок оказывается практически таким же. Если поры имеют достаточную глубину и поверхностная плотность их достаточно высока, то трубки вырастают строго перпендикулярно поверхности подложки и оказываются в высокой степени однородными. Таким образом, проблема сводится

к приготовлению подложки, поверхность которой была бы пронизана многочисленными глубокими, однородными порами. На дне последних должен располагаться металлический катализатор, служащий затравкой на начальной стадии роста трубки. Катализаторами обычно выступают Fe, Co и Ni.

Этот процесс позволяет получать продукт непрерывно и, возможно, является наиболее предпочтительным для увеличения масштабов при промышленном производстве.

В настоящее время максимальная длина нанотрубок обычно составляет около сотни микрон. Это, конечно, слишком мало для широкого использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лабораториях, постепенно увеличивается.

Углеродные нанотрубки являются новым веществом или материалом, чрезвычайно перспективным для различных технических применений в некоторых очень важных практических областях, из которых особенно необходимо отметить полупроводниковую технику и аккумуляцию (поглощение и хранение) водорода как экологического топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных механических, электрических, магнитных, оптических свойств. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками, и полуметаллами, и полупроводниками. У них наблюдается и сверхпроводимость. Как известно, проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, а проводимость проводящей нанотрубки не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины. Она равна так называемому кванту проводимости - предельному значению проводимости, отвечающему свободному переносу электронов по всей длине проводника. При этом наблюдаемое при обычной температуре значение плотности тока в

проводящей нанотрубке на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в объемных сверхпроводниках.

Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1-5 ГПа, что на порядок больше, чем у стали. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки также ведут себя экстравагантно: они не рвутся и не ломаются, а перестраивают свою структуру.

Нанотрубка может использоваться как острие сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. С помощью нанотрубок, прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

С другой стороны, очень важно, что углеродные нанотрубки способны поглощать и удерживать водород в больших количествах, поскольку аккумуляция водорода (точнее, создание материалов, способных удерживать водород) является одной из ключевых проблем современной техники вообще (и автомобильной промышленности, в частности).

Перспективным материалом для аккумуляции (поглощения и хранения) водорода, как экологического топлива для двигателей внутреннего сгорания, является новый композиционный материал, состоящий из углеродных пластов моноатомной толщины (*графена*) и многослойных нанотрубок длиной в 1-2 нанометра. Было доказано, что молекулы водорода могут свободно диффундировать по всей мас-

се вещества, которое «заправляется» положительно заряженными ионами лития для того, чтобы удерживать газ.

Нанотрубки значительно удобнее и практичнее графита в качестве поглощающей водород среды, поскольку они способны удерживать водород даже при комнатой температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с углеродом. Более того, при получении однослойных трубок образуются «связки», представляющие собой плотно упакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 3,4 А, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите. Такая треугольная укладка нанотрубок увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот.

При самом распространенном способе заполнения нанотрубок молекулярным водородом используют высокие и сверхвысокие давления газа, обеспечивающие проникновение молекул водорода в мельчайшие поры и полости углеродных структур, размер которых соизмерим с поперечником молекулы водорода. При нагреве такого элемента в процессе эксплуатации он постепенно отдает накопленный водород.

В настоящее время продолжают интенсивные поиски путей повышения водород-углеродного отношения при аккумулировании до практически приемлемого уровня для применения в топливных элементах для транспортных средств или большой и малой стационарной энергетики.

Возможно применение нанотрубок в качестве очень прочных стержней и нитей. Обычно длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон, однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается и уже описан синтез многослойной нанотрубки длиной в несколько миллиметров. Есть основания надеяться, что в будущем научатся выращивать нанотрубки длиной в

сантиметры и более. Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: трос тоньше человеческого волоса, но способный удерживать груз в сотни килограмм, найдет бесчисленное множество применений.

Углеродные нанотрубки сочетают аномально высокие значения прочностных и упругих свойств. Трубки обладают также способностью к изгибу.

В последнее время все большее внимание привлекают многостенные наполненные нанотрубки.

Трубки, наполненные железом, никелем, кобальтом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа Sm_xCo_y , используют в магнитных чернилах и тонерах при ксерографии. Трубки, наполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC , NbC , MoC), при температуре ниже 10 К могут использоваться как наносверхпроводники.

Учитывая, что прочность на разрыв УНТ примерно в 100 раз превышает прочность стали, а их плотность составляет 1/6 от плотности стали, углеродные нанотрубки являются наиболее прочным веществом из всех известных на сегодняшний день. Они обладают максимальным отношением прочности к плотности, т.е. обеспечивают максимальную прочность при заданной массе. Поэтому дальнейшие перспективы их практического применения зависят лишь от технологической возможности получать более длинные углеродные нановолокна, сплетать или перекручивать их для изготовления канатов и создавать композитные материалы на этой основе.

Неуглеродные наноструктуры

Свойством сворачивания в замкнутые кластеры и нанотрубки обладает не только графит, но и все другие слоистые соединения. К таким нанотрубкам относятся легированные углеродные нанотрубки типа C_2BN , C_3B , C_3N_4 , а также нанотрубки, инкапсулированные металлами, карбидами V_4C , FeCl_3 и другими соединениями.

Для производства легированных нанотрубок была использована стратегия и методы, аналогичные применяемым в производстве углеродных нанотрубок. Общей чертой этих методов является испарение слоистых материалов, за которым следует осаждение атомов, молекул и кластеров пара на охлаждаемой подложке, ультразвуковой разлом осажденной сажи в растворителе (метаноле, толуоле), экстракция наночастиц из капель суспензии. Отличительной чертой всех методов является способ испарения, а именно: дуговой процесс, лазерная абляция-испарение, индукционный нагрев, облучение электронным пучком и др.

Ученые компании *NanoMaterials Ltd.* (Израиль) обнаружили, что неорганические нанотрубки, входящие в состав сверхпрочных композитных пластмасс, в отличие от УНТ, имеют другие уникальные свойства и перспективные области применения. Сообщается о более чем 50 различных разновидностях неорганических нанотрубок с составом, охватывающим почти всю периодическую систему элементов. Нанотрубки могут быть синтезированы из оксидов и галогенидов переходных металлов, содержать примесные металлы, металлические включения, а также иметь кремневую или борную основу. Богатство неорганических систем и их химическое разнообразие очень важно, особенно в материалах, используемых при высоких нагрузках, температурах или давлении. Некоторые прикладные области, в которых возможно использование преимуществ уникальных свойств неорганических нанотрубок - это спортивные товары с высокими эксплуатационными показателями, пуленепробиваемые изделия, специальные химические датчики, интеллектуальные стекла, фотоэлементы и аккумуляторные батареи.

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ

90-е годы XX века характеризовались экспоненциальным ростом числа исследований, посвященных технологиям химического синтеза наночастиц – твердых частиц, имеющих размеры в интервале от 1 до 100 нм. Благодаря их специфическим особенностям, таким как существенный вклад свойств поверхности, внутренние напряжения, квантовые эффекты, высокий уровень избыточной свободной энергии, наночастицы находят все большее практическое применение в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности.

В настоящее время все большее внимание уделяется наноразмерным порошковым материалам с последующим получением из них изделий методами порошковой металлургии. Свойства порошковых изделий существенным образом зависят от метода получения и свойств исходных порошков.

Основными факторами, определяющими комплекс свойств наночастиц при одинаковом химическом составе, являются их размер, форма и состояние поверхности. В зависимости от уровня этих факторов состояние наночастиц может существенно меняться, и частицы могут дополнительно приобретать или терять те или иные практически полезные характеристики.

В данной главе будут представлены некоторые результаты экспериментов исследованных нами методов получения наноструктурированных порошковых материалов, а также исследования их структуры, морфологии, фазового и химического состава и некоторых свойств. Сделана попытка обобщить собственные экспериментальные данные по химическому синтезу металлических наночастиц (Fe, Co, W, Fe-Co и др.), керамических (карбидных, оксидных, нитридных) и

композиционных (WC-Co) наночастиц, обращая особенное внимание на проблемы, возникающие при их производстве.

Основные методы получения наноматериалов можно разделить на ряд технологических групп (рис. 3.1): методы на основе порошковой металлургии, методы, в основе которых лежит получение аморфных прекурсоров, поверхностные технологии (создание покрытий и модифицированных слоев с наноструктурой), методы, основанные на использовании интенсивной пластической деформации, и комплексные методы, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

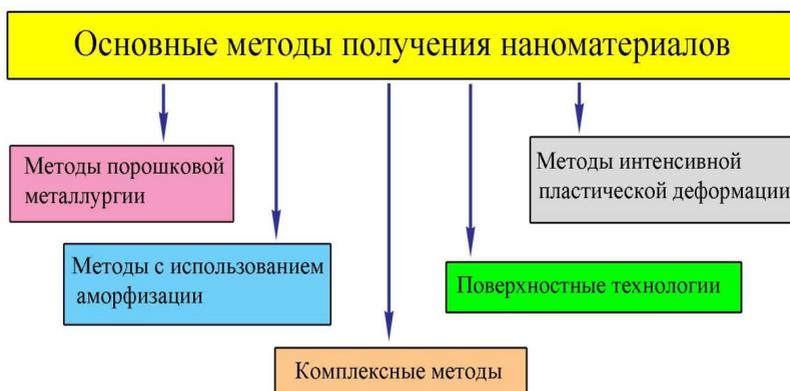


Рис. 3.1. Основные методы получения наноматериалов

Данные методы можно условно подразделить на две группы – методы получения нанопорошков и методы получения наноструктурированных изделий. Ряд методов может в зависимости от их вариантов использоваться и для получения нанопорошков и для формирования объемных изделий.

3.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

Можно выделить ряд общих подходов, которые являются характерными для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц;
- малая скорость роста частиц;
- наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм;
- узкий диапазон распределения частиц по размерам;
- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона;
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц;
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Общей особенностью наночастиц порошков, полученных любым методом, является их склонность к объединению в агрегаты и агломераты. В результате необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений. Четкого терминологического различия между агрегатами и агломератами провести нельзя, однако считается, что в агрегатах связь между кристаллитами прочнее, а межкристаллитная пористость меньше. При последующем компактировании для достижения заданной пористости материала агрегатированные порошки требуют больших температуры и/или давления по сравнению с неагрегатированными.

Все группы методов получения нанопорошков можно условно разделить на две группы (рис. 3.2). К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй – на физических процессах. В соответствии с этим более подробно рассмотрим основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков.

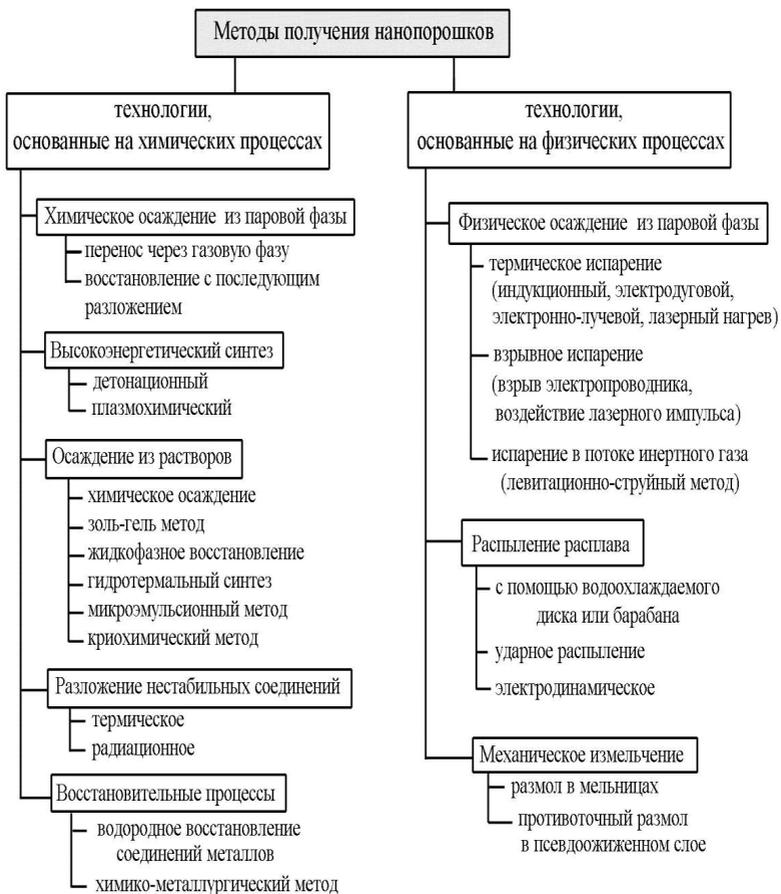


Рис. 3.2. Основные методы получения нанопорошков

3.1.1. Газофазный синтез

Одним из самых распространенных методов получения нанокристаллических порошков является испарение металла, сплава или другого материала при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности.

Установки, использующие принцип испарения-конденсации различаются способом ввода испаряемого материала, способом подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка.

Испарение может происходить из тигля, металл может поступать в зону нагрева и испарения в виде проволоки, в виде впрыскиваемого металлического порошка или в струе жидкости.

Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом, лазерным излучением и другими способами.

Испарение и конденсация могут происходить в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в потоке плазмы. Конденсация парогазовой смеси может происходить при ее поступлении в камеру с большим сечением и объемом, заполненную холодным инертным газом. Охлаждение будет происходить как за счет расширения, так и благодаря контакту с холодной инертной атмосферой.

Для сбора получаемых порошков используют специальные фильтры и центробежное осаждение. В зависимости от условий испарения металла (давления газа, расположение и температура подложки) его конденсация может происходить как в объеме, так и на поверхности камеры. Для объемных конденсатов более характерны частицы сферической формы, частицы поверхностного конденсата имеют огранку. При одинаковых условиях испарения и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера. В целом газофазный синтез позволяет получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров.

Одним из перспективных направлений в настоящее время является технология аэрозольного синтеза (метод химической конденсации пара) так как позволяет получать наночастицы практически любого химического состава в широком диапазоне варьирования размеров и концентрации легирующих элементов. Процесс производства

может быть непрерывным, с возможностью его применения в промышленных масштабах, а также экологически чистым и малоотходным.

На рис. 3.3 приведена общая схема экспериментальной установки для получения наночастиц методом химической конденсации пара. Исходным продуктом для получения наночастиц является некое летучее, обычно летучее металлоорганическое химическое вещество, «прекурсор» (1), который в жидком или твердом состоянии подается в термостат (2), где испаряется при некоторой заданной достаточно низкой температуре. Пары прекурсора захватываются потоком несущего газа и попадают в реактор (3), нагретый до более высокой, чем термостат (2), температуры. В реакторе происходит пиролиз паров прекурсора с образованием пересыщенного пара требуемого компонента (например, металла), дальнейшая конденсацией пересыщенного пара с образованием наночастиц из этого вещества. Также в реакторе могут происходить и химические реакции паров компонента с газовой фазой или паров нескольких компонентов между собой, коалесценция уже образовавшихся частиц и др. Частицы в виде аэрозоли попадают в рабочую камеру (4) с контролируемым давлением. Частицы могут быть собраны с помощью электростатических ловушек, или с поверхности вращающегося диска, охлаждаемого жидким азотом (5), или со дна и со стенок внутреннего пространства рабочей камеры.

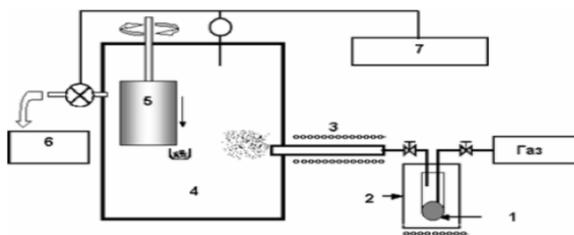


Рис. 3.3. Схема установки для получения наночастиц методом аэрозольного синтеза

Основными параметрами процесса, регулируемые в процессе получения нанопорошка данным методом и влияющими на форму, средний размер, фазовый и химический состав частиц порошка являются концентрация исходного металлосодержащего вещества в газовой фазе, время нахождения газовой смеси в горячей зоне реактора, температура разложения, тип используемых газов.

Физико-химические характеристики исходного вещества должны отвечать, как минимум, двум требованиям: (I) вещество должно иметь достаточно высокую упругость паров при относительно низких температурах и (II) разлагаться при более высоких температурах с образованием атомов металла. Такими веществами могут быть, например, карбонилы или ацетилацетонаты.

При получении наночастиц проводятся предварительные эксперименты по изучению скорости испарения исходных веществ при различных температурах термостата (2) и скоростях несущего газа. Для контроля скорости испарения исходные вещества были помещены в специальный сменный картридж. Определялось изменение веса картриджа с испаряемым веществом до и после эксперимента. Скорость испарения рассчитывалась как результат деления изменения веса картриджа на время эксперимента. Расходы газов и исходного металлоорганического вещества используются в качестве исходных данных для расчета концентрации паров «прекурсора» в газовой фазе.

Отметим, что использование системы, состоящей из двух независимых испарителей оборудованных для подачи жидкого и твердого вещества, позволяет одновременно испарять различные исходные вещества, учитывая их термодинамические характеристики, и осуществлять относительно точный контроль концентрации вещества в газовой фазе. При получении сплава Fe-Co проводился оценочный расчет необходимой концентрации компонентов в газовой смеси для получения заданного химического состава частиц, исходя из которого, выбираются условия испарения обоих веществ.

Влияние параметров процесса синтеза, таких как температура печи, скорость и тип газа оказывают существенное влияние на распределение температур внутри реактора и расчет или мониторинг должен быть произведен непосредственно для используемых условий. Для оценки температурного поля реактора исходными данными для расчета являются температура стенок и геометрические размеры реактора, а также расход газа и состав газовой смеси в реакторе.

Однокомпонентные наночастицы (Fe, Ni, W)

В качестве примера рассмотрим получение наночастиц на основе железа в условиях динамического вакуума. В качестве исходного вещества для синтеза был использован пентакарбонил железа (ПКЖ) - $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При этом дозированная подача жидкого ПКЖ в термостат осуществлялась с помощью микронасоса, где при температуре 150°C происходило его испарение. В рабочей камере и в реакторе (рис. 3.3) с помощью форвакуумного насоса создавался вакуум порядка 10^{-2} Па. После откачки в течение 2-3 часов открывался вакуумный кран и в систему подавался несущий газ с небольшим постоянным расходом (обычно $200 \text{ см}^3/\text{мин}$), для поддержания давления. Использовался постоянный поток газа, подаваемый через испаритель с поддерживаемым заданным расходом. Температура реактора разложения варьировалась в интервале $300\text{-}1100^\circ\text{C}$.

Непосредственно после синтеза частицы были пирофорны. При заполнении рабочей камеры после эксперимента атмосферным воздухом происходило их спонтанное самовозгорание. Поэтому, непосредственно после синтеза проводилась пассивация (контролируемое окисление) частиц в атмосфере аргона с содержанием кислорода порядка 10^{-4} об. % в течение 2 часов.

В результате таких экспериментов были получены неагломерированные наночастицы железа ОЦК модификации со средним размером в диапазоне от 6 до 30 нм, с нормальным и логнормальным распределением по размерам, в зависимости от параметров процесса получения. Форма частиц близкая к сферической. Характерные микро-

фотографии частиц приведены на рис. 3.4. Частицы имеют структуру нанокapsул и состоят из металлического сердечника, заключенного в оболочку, которая эпитаксиально связана с сердечником.

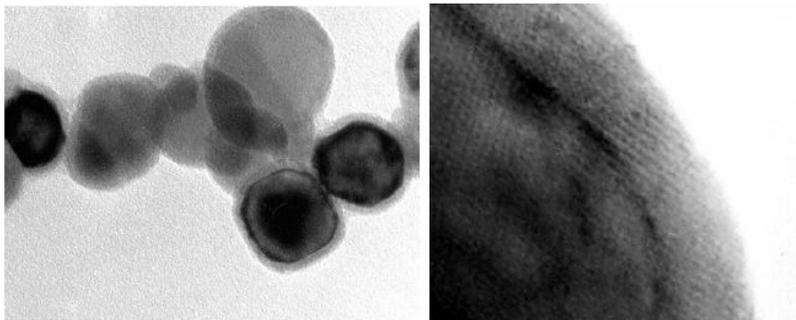


Рис. 3.4. Микрофотография частицы железа в оксидной оболочке и строение межфазной границы между оболочкой и сердечником

На рис. 3.5 изображены характерные рентгенограммы для частиц со средним размером по распределению 19, 12 и 8 нм.

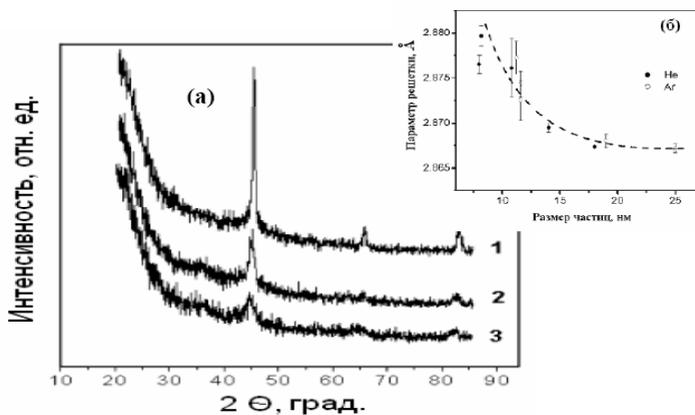


Рис. 3.5. Рентгенограммы образцов порошка с размерами частиц 19 нм (1), 12 нм (2), 8 нм (3) - (а); вставка (б) - изменение параметра решетки альфа-железа в зависимости от размера частиц

При размере частиц менее 8 нм исчезают рефлексы от металлической фазы, а на месте возможных пиков железа присутствует гало, характерное для аморфной фазы. Параметр кристаллической решетки для таких частиц рассчитать невозможно, и более информативными являются результаты просвечивающей электронной микроскопии.

Фазовый состав наночастиц среднего размера более 8 нм соответствует твердому раствору на основе ОЦК-железа, оксидной или карбидной фаз по результатам рентгеновского анализа не обнаруживается. Изменение параметра кристаллической решетки в зависимости от размера частиц представлено на рис. 3.5, б. Параметр кристаллической решетки существенно увеличивается при уменьшении размера частиц. Расчеты параметра элементарной ячейки показывают, что значение параметра решетки частиц размером более 25 нм в пределах погрешности эксперимента равно табличному значению параметра решетки чистого железа ($a_{\text{bcc-Fe}} = 2,8664 \text{ \AA}$), а для частиц размером 8 нм он больше приблизительно на 0,5 %.

Это может быть объяснено тем, что кристаллографические плоскости ОЦК-Fe сердечника когерентно связаны с плоскостями оксидной оболочки, (состоящей, по данным мессбауэровской спектроскопии, преимущественно из магнетита), а межплоскостное расстояние элементарной ячейки ОЦК железа материала сердечника меньше, чем соответствующее ему расстояние у магнетита, составляющего оболочку сердечника, следовательно, в этом случае возникают растягивающие напряжения, искажающие кристаллическую решетку α -Fe.

Кривые распределения размеров частиц представлены на рис. 3.6. При низких температурах реактора распределение частиц по размерам описывается нормальной функцией Гаусса (кривая 1), средний размер частиц от 8 нм. Это свидетельствует о том, что образование наночастиц происходит в результате абсорбции атомов железа на выпавших кластерах. С увеличением среднего размера частиц, функция распределения становится более ассиметричной и уже для частиц

размером 19 и 25 нм, полученных при более высокой температуре, функция распределения по размерам описывается логнормальным законом.

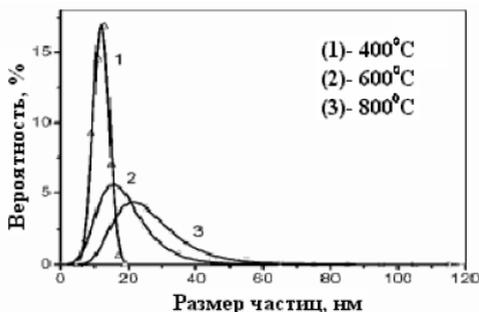


Рис. 3.6. Кривые распределения по размерам наночастиц, полученных с использованием аргона в качестве несущего газа

Рис. 3.7, а, б показывает данные рис. 3.6 в координатах вероятность - размер частиц и вероятность - логарифм размера частиц. Для частиц, полученные при температурах до 400 °С, распределение размеров частиц более близко к нормальному (коэффициент корреляции с прямой линией 0,93 и 0,99 для логнормального и для нормального распределения соответственно).

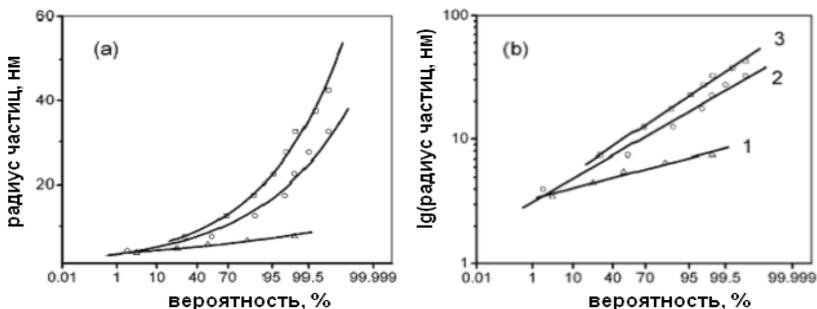


Рис. 3.7. Данные рис. 3.6, представленные в координатах: вероятность - размер частиц (а) и вероятность - логарифм размера (б)

Прямые линии - результат описания экспериментальных данных по методу наименьших квадратов.

Другой характеристикой синтеза является тип газа. При использовании в качестве несущего газа Ar, средний размер частиц порошка больше, чем в He, при одной и той же температуре реактора как показано на рис. 3.8.

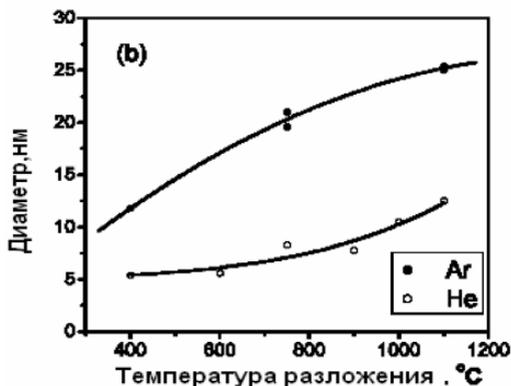


Рис. 3.8. Зависимость среднего размера частиц от температуры реактора и типа газа

Представленные на рис. 3.9 результаты электронной дифракции показывают, что фазовый состав частиц разного размера фактически не отличается – в обоих случаях наблюдаются размытые кольцевые рефлексы от сердечника и оксидной оболочки, хотя в случае более мелких частиц они сильно размыты, а на частицах размером 19 нм наблюдаются отдельные точечные рефлексы ОЦК фазы железа. Рентгеновский фазовый анализ показывал присутствие на дифрактограммах рефлексов только от кристаллического ОЦК железа, при размере частиц менее 15 нм наряду с рефлексами ОЦК железа наблюдались следы оксидной фазы, частицы размером менее 8 нм были рентгеноаморфны.

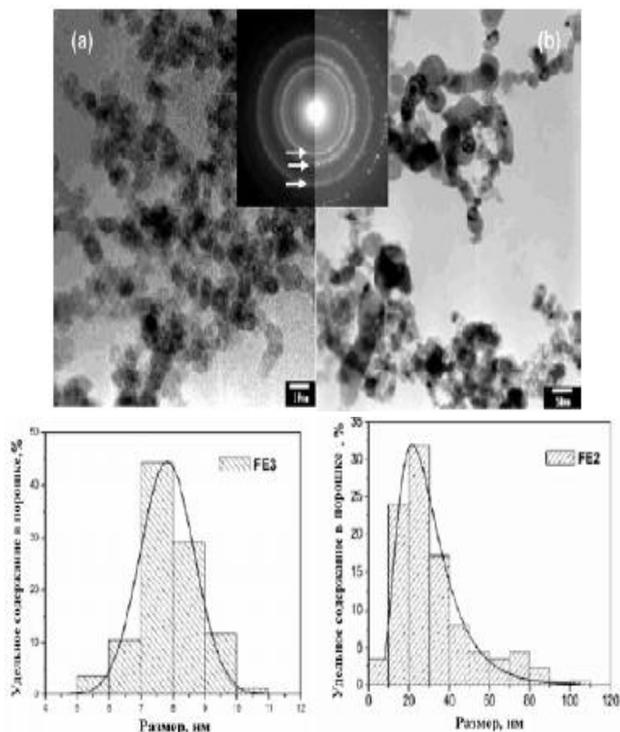


Рис. 3.9. Микрофотографии, электронограммы и распределения по размерами соответствующие образцам нанопорошка железа со средним размером частиц 8 и 28 нм

Характерной особенностью полученного железного порошка является чрезвычайно низкая сыпучесть и насыпная плотность, порядка $0,012 \text{ г/см}^3$. При более подробном рассмотрении с использованием электронной микроскопии, видно, что происходит объединение частиц в непрерывные «нити», это вероятно связано со стремлением ферромагнитных наночастиц минимизировать свою магнитную энергию. Это подтверждает тот факт, что при диспергировании агломераций порошка на воздухе или в жидкости они легко распадаются даже без применения ультразвукового воздействия.

Результаты химического анализа показывают, что содержание углерода в наночастицах не превышает 0,1 % и зависит, в основном, от температуры реактора разложения. Содержание кислорода зависит от среднего размера частиц и изменяется в интервале от 2 до 14 вес. % при уменьшении среднего размера частиц от 30 до 10 нм соответственно.

Синтез наночастиц на основе железа при атмосферном давлении

Одним из основных недостатков представленного метода получения является то, что процесс проводится в условиях вакуума. С целью совершенствования процесса синтеза наночастиц, а именно изучения возможности массового производства нанопорошков в ходе непрерывного процесса синтеза, нами было проведено изучение возможности синтеза наночастиц при атмосферном давлении в реакторе вертикального типа.

Схема процесса получения нанопорошка при атмосферном давлении соответствует описанной выше, отличием является отсутствие вакуума и использование в ходе синтеза двух газовых потоков: несущего газа и разгоняющего газа, который подается с большим расходом непосредственно в реактор разложения.

Результаты газодинамических расчетов газа внутри реактора показали, что только использование вертикального расположения реактора обеспечивает ламинарный поток газовой смеси, а значит линейную зависимость времени нахождения паров исходного вещества в реакционной зоне от расхода несущего газа.

Таким образом, основной конструкционной особенностью установки сконструированной для проведения дальнейших исследований явилось использование проточного реактора вертикального типа, а также наличие двух зон нагрева по длине реактора и системы независимых испарителей.

Первичный анализ структуры и оценка размеров частиц полученного порошка проводилась методом РСА (рентгеноструктурного анализа). Сравнительный анализ показал, что расчет по рентгено-

граммам дает погрешность порядка 20 %. Однако это позволяет проводить оценку структуры и состава порошка после получения, как это и делалось для установления влияния режимов получения.

Основными параметрами синтеза были температура реакции разложения, скорость разгоняющего газа, скорость и температура испарения карбонила. В работе выявлено их влияние на изменение таких параметров синтеза, как концентрация паров карбонила в газовой фазе, температура и время реакции разложения, что в свою очередь определяет средний размер и структуру частиц.

С увеличением расхода разгоняющего газа - He, одновременно изменяется два параметра процесса синтеза, это концентрация паров в потоке газа и время их нахождения в зоне разложения. Поэтому независимо исследовалось влияние концентрации металлсодержащих паров на размер частиц (рис. 3.10, б, в) при одинаковом расходе разгоняющего газа, а так же изменение размеров частиц с изменением скорости He в зависимости от температуры при постоянном расходе несущего газа Ar и, как следствие, постоянной концентрации паров карбонила в зоне испарения, равной 0,018 об. % (рис. 3.10, а).

С увеличением концентрации карбонила в газе уширение пиков от основных линий железа на рентгенограммах уменьшается, что в соответствии с уравнением Шеррера говорит об увеличении среднего размера частиц. При малых концентрациях карбонила в газовом потоке (как видно из графиков, до 0,03 объемных процента) изменения величины уширения происходят в наиболее значительной степени. С увеличением температуры в реакторе разложения, размер частиц увеличивается, вероятно это связано с тем, что рост частиц происходит уже не только за счет поатомного присоединения, но и в процессе коагуляции уже образовавшихся кластеров.

По результатам рентгенофазового анализа, при увеличении температуры синтеза и концентрации карбонила в газовой фазе наблюдается образование в структуре фаз цементита и аустенита, начинающееся при температурах 600⁰С и 900⁰С соответственно. При увеличении

температуры до 1100°C частицы состоят из ГЦК и ОЦК железа в соотношении приблизительно 2:1, при этом размер частиц увеличивается приблизительно до $0,2\ \mu\text{м}$ при постоянных других параметрах. Содержание углерода в частицах меняется от 6,67 до 0,05 масс. % в зависимости от температуры, достигая максимума при 600°C .

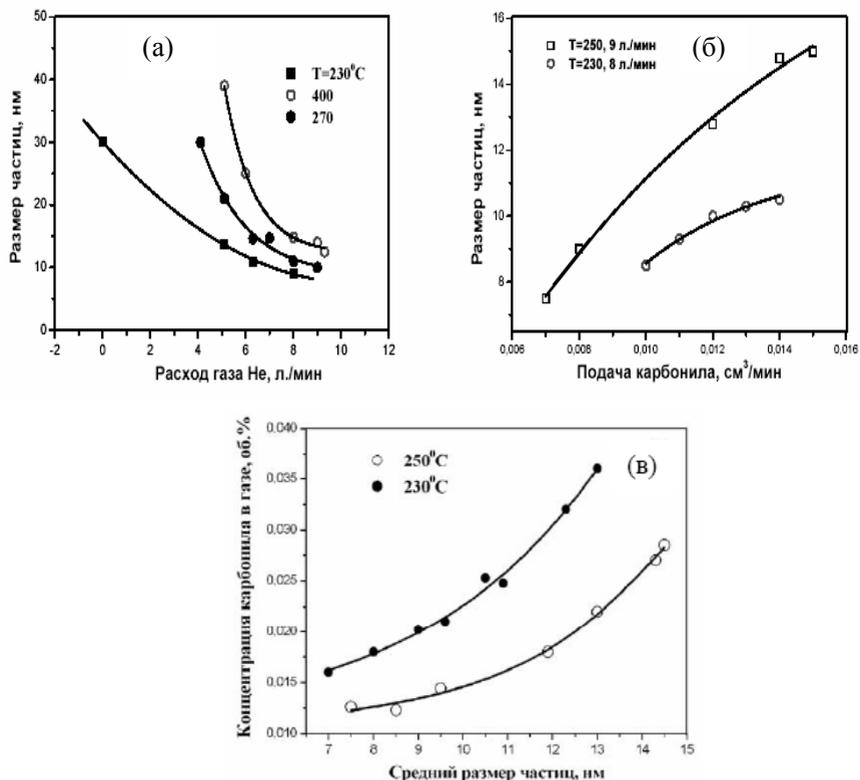


Рис. 3.10. Влияние экспериментальных параметров на средний размер частиц

На рис. 3.11 представлены электронно-микроскопические микрофотографии частиц, полученных при относительно низких температурах разложения ПКЖ (до 400°C). Частицы не агломерированы,

но объединены в непрерывные нити, как уже говорилось, благодаря магнитным свойствам материала. Однако при диспергировании в жидкой среде или на воздухе наночастицы легко разъединяются, а при дополнительном окислении порошка его сыпучесть значительно улучшается, структура и химический состав сердечника при этом не нарушается. Структура отдельных частиц представляет собой металлическое ядро и оксидную оболочку, полученную после пассивации поверхности (как описано выше). Распределение таких частиц может также быть нормальным или логнормальным в зависимости от параметров и синтеза и как результат, среднего размера частиц. Агломерация частиц не происходит благодаря относительно низким температурам реактора, хотя увеличение концентрации карбонила и время его прохождения через реакционную зону может привести к коагуляции отдельных частиц. Исходя из геометрических особенностей реактора, было рассчитано, что в случае неагломерированных частиц, время нахождения частиц при температуре разложения не превышает 10^{-3} секунд при расходе газа порядка 8 л/мин. В этих условиях на размер частиц влияет только концентрация паров ПКЖ.

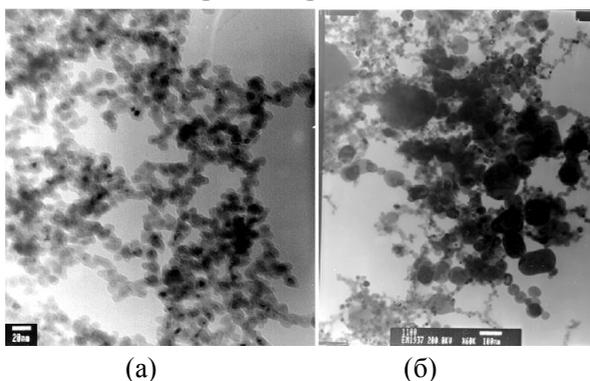


Рис. 3.11. Наночастицы на основе железа с нормальным (а) и логнормальным (б) распределением соответственно, полученные при температурах до 400 °С

При повышении температуры/времени нахождения частиц в реакторе в точках контакта происходит объединение частиц в цепочки. Структура порошка представляет собой волокна, которые могут иметь диаметр от 15 до 70 нм в зависимости от концентрации ПКЖ в газовой фазе. Процесс напоминает процесс спекания порошков и происходит при температурах выше 400 °С, для частиц со средним размером от 15 нм. При этом оксидные оболочки частиц также объединяются. Отметим, что отдельные частицы при этом также могут присутствовать в структуре.

В исследованных случаях при увеличении температуры / времени реакции происходит также распад волокон на отдельные частицы, которые со временем приобретают сферическую форму. Размер этих новых частиц определяется размерами исходной структуры волокон и лежит в интервале 40-200 нм. Начало образования новых частиц наблюдается при температурах 800 °С и выше. Отметим, что изменение температуры в интервале от 800 до 1100 °С на размер этих частиц практически не влияет.

Обобщенная схема формирования частиц в зависимости от температуры синтеза при постоянных других параметрах представлена на рис. 3.12.

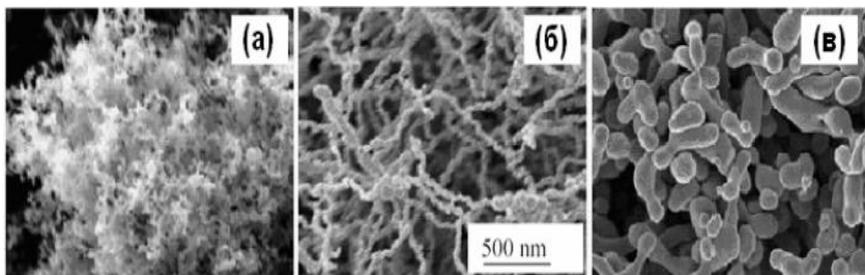


Рис. 3.12. Микрофотографии SEM образцов нанопорошка, синтезированных при температурах 350°С (а), 500°С (б) и 900°С (в)

Одним из важнейших преимуществ данного процесса является то, что он позволяет проводить синтез, как в условиях вакуума, так и без него.

Легированные металлические наночастицы (Fe-Co, Ni-Cu)

Для синтеза легированных наночастиц системы железо-кобальт из независимого испарителя по системе газовых трубок в реактор подавался пар карбонила кобальта ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$), затем происходило совместное разложение (пиролиз) паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Состав наночастиц (соотношение железа и кобальта), получившихся в результате синтеза, контролировался методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Испарение металлсодержащих веществ производилось отдельно при различных температурах и несущего газа аргона скоростях газа. Таким образом, контролируя скорость испарения одного из компонентов, например карбонила железа, можно изменять содержание железа в газовой фазе и, как следствие, соотношение Fe / Co в частицах, что должно позволить варьировать содержание кобальта в частицах во всем диапазоне концентраций от 0 до 100 %.

По данным электронной микроскопии структура полученных наночастиц системы железо-кобальт практически не отличается от исследованных ранее частиц на основе железа. Средний размер частиц варьировался в зависимости от параметров процесса от 6 до 30 нм. Рис. 3.13 показывает типичную морфологию частиц железо-кобальт. Частицы имеют форму близкую к сферической и состоят из металлического сердечника и оксидной оболочки, полученной в результате контролируемого окисления при пассивации. Толщина оксидной оболочки в основном не превышает 2-4 нм, также как и для чистого железа. При увеличении содержания кобальта более 30 массовых % наблюдаются дефекты типа двойников, которые полностью отсутствуют в структуре частиц на основе чистого железа, как показано на рис. 3.14. Сплавы железо-кобальт при высоких температурах имеют ГЦК кристаллическую решетку. При уменьшении температуры

происходит фазовое превращение ГЦК→ОЦК (Fe-Co), что делает возможным появление двойников в структуре сплава при охлаждении наночастиц.

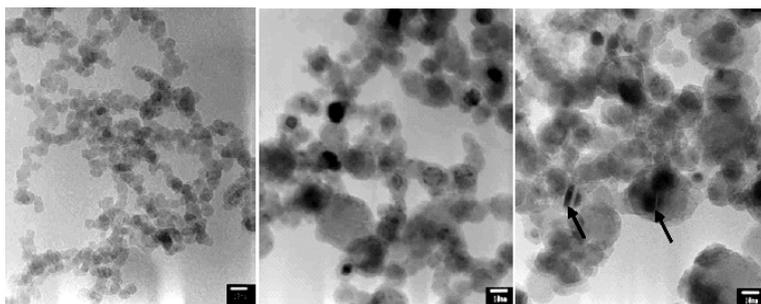


Рис. 3.13. Микрофотографии наночастиц сплавов железо-кобальт

Стрелкой показаны дефекты, характерные для наночастиц с высоким содержанием кобальта (шкала соответствует 10 нм).

На диаграмме состояния сплавов системы Fe-Co имеются три области существования твердых растворов: ОЦК Fe-Co (α фаза), ГЦК Fe-Co (γ фаза), высокотемпературная ОЦК модификация (δ -фаза) и В2 упорядочение α' - фаза. ОЦК фаза стабильна при содержании кобальта до 78 ат. %.

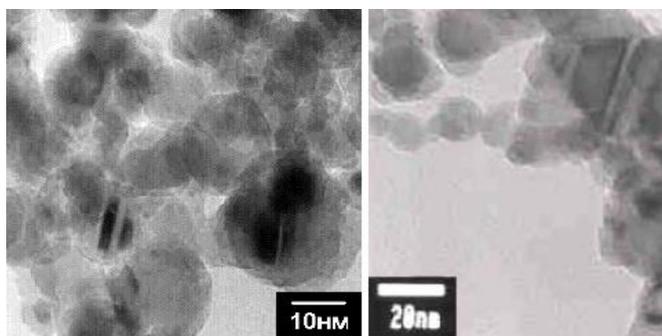


Рис. 3.14. Дефекты типа двойников на микрофотографиях наночастиц системы Fe-Co

При получении легированных наночастиц методом газофазного синтеза максимальное содержание кобальта в частице не превышало 54 ат. %, т.к. скорость испарения карбонила кобальта намного ниже, чем карбонила железа и температура в реакторе разложения не превышала 700 °С. В соответствии с диаграммой состояния, полученные частицы состоят в основном из ОЦК твердого раствора кобальта в железе, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Также на рис. 3.15 видно, что при увеличении температуры реактора размер частиц существенно увеличивается. Однако при увеличении содержания кобальта в частицах размером 20-40 нм и при содержании кобальта выше 40 % обнаруживаются следы фазы ГЦК (рис. 3.16). При этом не наблюдается следов упорядоченной фазы Fe-Co или гексагональной фазы на основе кобальта.

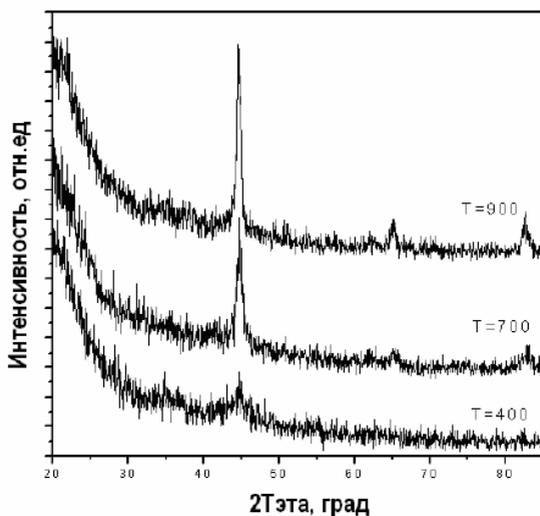


Рис. 3.15. Диффрактограммы наночастиц Fe-Co, полученных при различных температурах

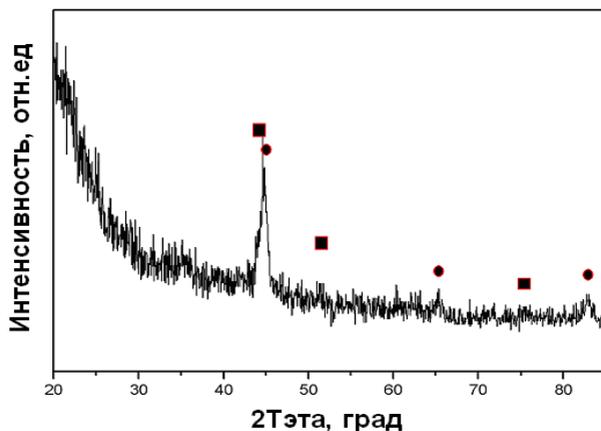


Рис. 3.16. Фазовый состав наночастиц с содержанием кобальта 40 % :
 квадратные точки - ГЦК фаза, круглые точки – ОЦК фаза

Следы В2 упорядочения на рентгенограммах также отсутствуют, что можно объяснить малой относительной интенсивностью сверхструктурных линий, однако результаты мессбауэровской спектроскопии также подтверждают полное отсутствие упорядоченной фазы.

Размер наночастиц, а также содержание кобальта контролировалось параметрами процесса синтеза: расход несущего газа, температура испарения, резидентное время в реакторе и температура разложения паров карбониллов. В табл. 3.2 представлены экспериментальные данные среднего размера частиц и содержания кобальта в зависимости от скорости несущего газа. Средний размер частиц (табл. 3.2), определенный из площади поверхности методом БЭТ (в предположении, что частицы имеют сферическую форму и их плотность равна 6 г/см^3) в диапазоне размеров 5-11 нм. Исследование размеров частиц для этих же образцов методом ПЭМ микроскопии показало результат в диапазоне 6-14 нм.

Таблица 3.2

Площадь поверхности, размер частиц и содержание кобальта в наночастицах при изменении параметров синтеза

| Расход газа Ar, см ³ /мин | Площадь поверхности, м ² /г | Средний размер, нм | | Содержание Co, Мас. % |
|---|--|--------------------|-----|--------------------------|
| | | ПЭМ | БЕТ | |
| 10 | 208,8 | 6 | 4,8 | 16 |
| 30 | 131,3 | 10 | 7,6 | 33 |
| 50 | 108,3 | 12,1 | 9,2 | 38 |
| 70 | 90,9 | 14 | 11 | 50 |

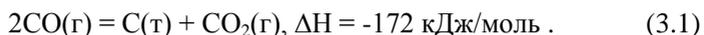
Изучение влияния параметров на размер частиц показывает аналогичию с процессом получения наночастиц на основе железа. Увеличение концентрации паров прекурсора в газовой фазе, температуры и времени реакции пиролиза приводит к увеличению среднего размера частиц.

Карбидные частицы, полученные путём реакции с атмосферой несущего газа

Наночастицы в системе железо-углерод были синтезированы в проточном реакторе путем пиролиза пентакарбонила железа (Fe(CO)₅) в атмосфере монооксида углерода (CO), который использовался в качестве несущего газа и источника углерода.

Монооксид углерода перед использованием подвергался очистке от паров воды и углекислого газа пропусканием через концентрированную серную кислоту и раствор KOH соответственно. Эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Атомарный углерод образуется в результате реакции диспропорционирования монооксида:



Энтальпии всех химических реакций приведены для 600°C и были получены на основе базы данных термодинамических величин, представленных в коммерческой компьютерной программе F*A*C*T.

Кинетика диспропорционирования монооксида углерода была изучена на специальной установке. В качестве катализатора были использованы наночастицы железа, синтезированные по схожей методике в атмосфере аргона, имеющие средний размер 40 нм.

Образование свободного углерода происходит по реакции (3.1), которая не происходит в газовой фазе, для протекания этой реакции необходимо присутствие каталитической поверхности. На рис. 3.17 полученные экспериментально кинетические кривые для реакции диспропорционирования монооксида углерода сравниваются с термодинамическими данными: температурной зависимостью свободной энергии ΔG и равновесным содержанием CO в газовой фазе. При атмосферном давлении реакция (1) протекает при температурах меньших, чем 900°C и при более высоких температурах равновесие сдвигается влево. При температурах ниже 300°C эта реакция также практически не протекает из-за кинетических причин. Приемлемая скорость диспропорционирования достигается при температурах $400\text{--}800^\circ\text{C}$.

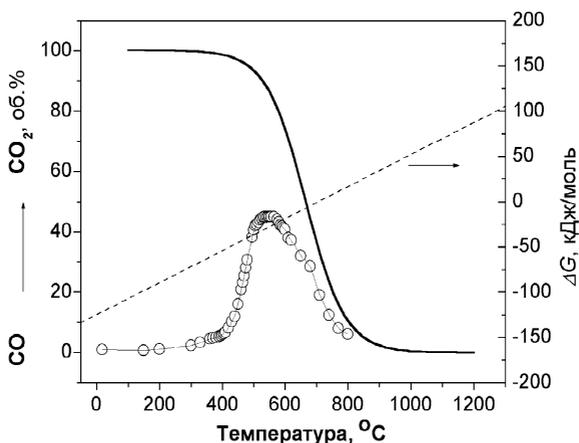


Рис. 3.17. Термодинамические и кинетические данные для реакции диспропорционирования монооксида углерода

На рис. 3.17: ΔG – энергия Гиббса, $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ – объёмное содержание диоксида углерода в газовой фазе, сплошная кривая – равновесный состав газовой фазы, точки – экспериментальные кинетические данные по составу газовой фазы.

Получение наночастиц системы железо-углерод

При проведении эксперимента варьируемыми параметрами являлись расход несущего газа и температура реактора. Микрофотографии и результаты рентгенофазового анализа полученных частиц представлены на рис. 3.18 и 3.19 соответственно. При самых низких температурах опыта получены неагломерированные частицы на основе α -железа (т.е. модификации железа, имеющей ОЦК кристаллическую решетку) в виде капсул размером 15-30 нм (рис.3.18, в), заключенного в оболочку из аморфного углерода. При увеличении температуры опыта размеры частиц увеличиваются и в структуре появляется существенное количество цементита (Fe_3C). При температурах 700-900°C частицы состоят целиком из цементита.

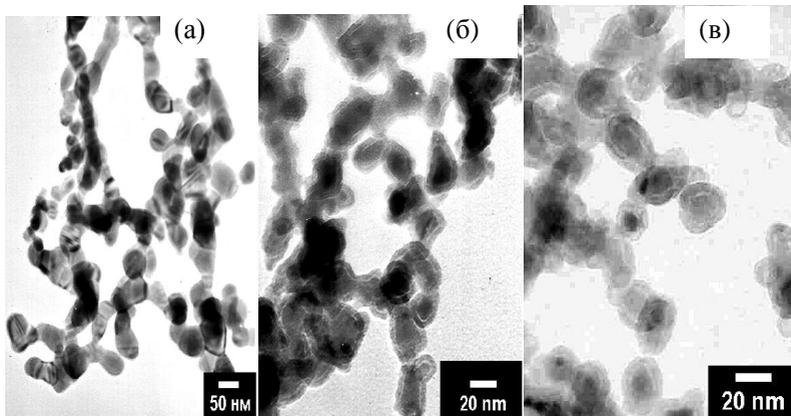


Рис. 3.18 Микрофотографии частиц, полученных при температуре 600°C: (а) - расход газа $Q=400 \text{ см}^3/\text{мин}$, Fe_3C ; (б) - $Q=1600 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$; (в) - $Q=4000 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\alpha\text{-Fe}$

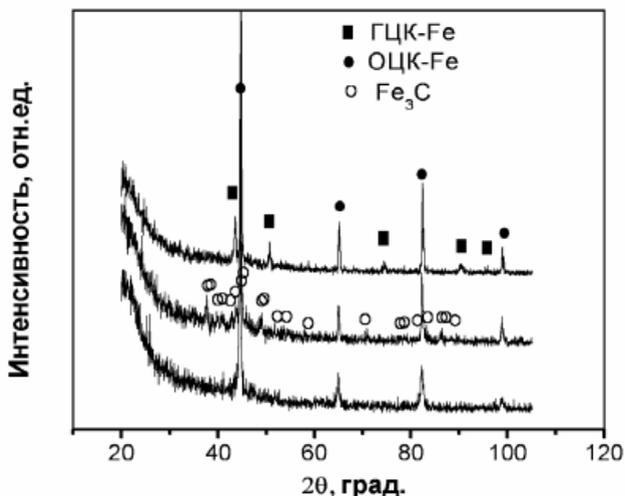


Рис. 3.19. Характерные дифрактограммы наночастиц разного фазового состава

При увеличении расхода несущего газа происходит уменьшение размеров частиц и уменьшение доли цементита в структуре, что связано с уменьшением времени пребывания частиц при повышенных температурах в печи.

При температурах выше 900 °С рентгеновский фазовый анализ показывает появление при определенных условиях опыта метастабильного твердого раствора на основе ГЦК модификации железа (γ -железа). Размеры частиц существенно увеличиваются. Экспериментальные результаты показывают присутствие обеих кристаллических фаз при $t = 1100$ °С. Это можно объяснить, тем, что процесс образования наиболее устойчивой фазы лимитирован кинетически, а время нахождения потока в реакторе ограничено.

В табл. 3.3 показано влияние экспериментальных параметров на размер и фазовый состав полученных частиц. Видно, что при одинаковой концентрации паров железа в газовой смеси состав полученно-

го порошка в основном зависит от температуры реактора и расхода монооксида углерода.

Существенным отличием наночастиц железа, полученных при использовании монооксида углерода в качестве несущего газа, является отсутствие связи между материалом сердечника и оболочкой (рис.3.20, а, в). Это также проявляется в уменьшении параметра кристаллической решетки при уменьшении размера частиц, что легко объяснить поверхностным натяжением, ведущим к появлению сжимающих напряжений в материале сердечника.

Таблица 3.3

Фазовый состав полученных наночастиц в зависимости от температуры реактора, состава и расхода несущего газа

| Температура, °С | Расход СО, л/мин | Фазовый состав | Размер частиц, нм |
|-----------------|------------------|----------------------------------|-------------------|
| 400 | 0,4 | ОЦК Fe+Fe ₃ C (следы) | 20-50 |
| | 0,8 | ОЦК Fe | 15-35 |
| 500 | 0,4 | Fe ₃ C | 20-100 |
| | 0,8 | ОЦК Fe+Fe ₃ C | 20-70 |
| | 1,6 | ОЦК Fe | 15-50 |
| 600 | <1,6 | Fe ₃ C | 15-100 |
| | 2,8 | ОЦК Fe+Fe ₃ C | 15-55 |
| | 4 | ОЦК Fe | 14-30 |
| 700 | 0,4-2,4 | Fe ₃ C | 50-170 |
| 900 | 0,4-0,8 | Fe ₃ C | |
| 1000 | 0,8 | Fe ₃ C | |
| 1100 | 0,4-0,8 | ОЦК + ГЦК Fe + Fe ₃ C | 40-350 |
| | 2,4 | Fe ₃ C | 30-150 |

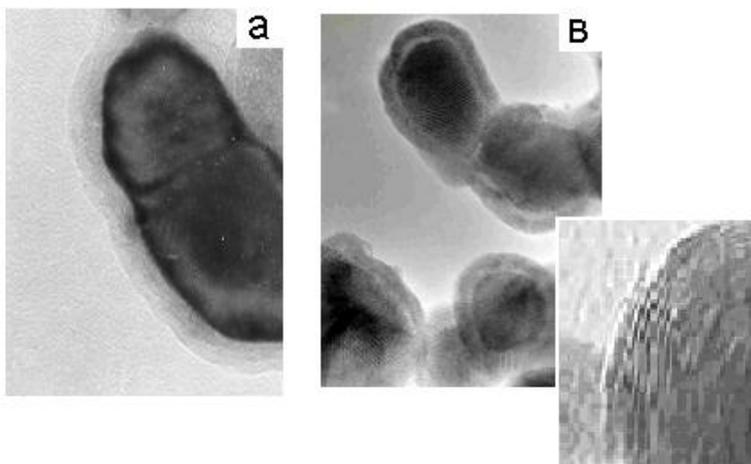


Рис. 3.20. Микрофотографии наночастиц, полученных в атмосфере инертного газа (а) и монооксида углерода (в). На вставке показано строение оболочки из графита, расстояние между слоями составляет $3,5523 \text{ \AA}$

На рис. 3.21 представлено сравнение значений параметра кристаллической решетки в зависимости от размера частиц, полученных в атмосфере инертного газа с последующей пассивацией (Ar или He), с параметром кристаллической решетки частиц, полученных в атмосфере CO. Видно, что в отличие от оксидной оболочки, которая растет эпитаксиально сердечнику, графитовая не связана с сердечником и формируется в результате осаждения углерода на частицу. Параметр решетки при этом уменьшается, что может быть связано с появлением сжимающих напряжений в приповерхностной области частицы, а в случае более мелких размеров - и по всему объему. На вставке рис. 3.20 показано, что оболочка наночастиц полученных в атмосфере CO имеет слоистую структуру с межплоскостным расстоянием $3,5523 \text{ \AA}$, что соответствует межплоскостному состоянию кристаллического графита.

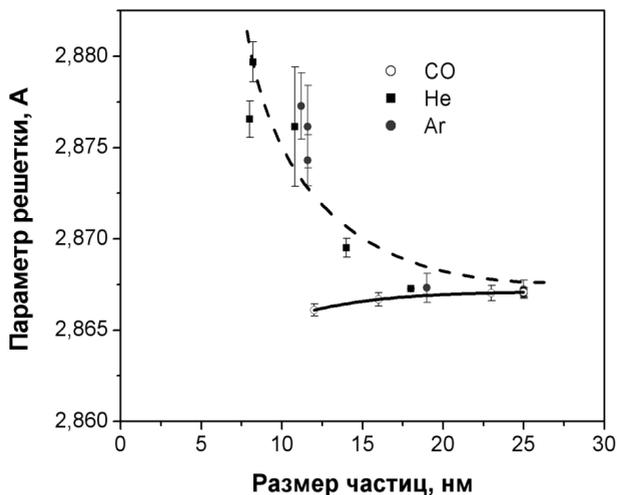


Рис. 3.21. Зависимость параметра решетки железа от размера и состава оболочки

В результате такого рода анализа понятно, что для совершенствования процесса аэрозольного синтеза наночастиц необходимо решение как минимум нескольких отдельных взаимозависимых проблем. Это (I) инженерные проблемы, связанные с организацией непрерывной подачи прекурсоров и их смешиванием непосредственно перед процессом испарения, а также удаления из рабочей камеры продуктов реакции, (II) газодинамические проблемы организации течения газов в реакторе, (III) массо- и теплоперенос, (IV) выбор исходных химических компонентов, кинетика и механизм взаимодействия между ними, (V) материаловедческие проблемы изучения структуры полученных наночастиц, их свойств и фазовых превращений в ходе их дальнейшей обработки. Поэтому необходимы усилия специалистов разного профиля – химиков, физиков, инженеров, материаловедов – для их совместного участия в дальнейшем развитии этой технологии.

3.1.2. Метод термического разложения и восстановления солей

При термическом разложении используют сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, нитраты, оксалаты и др. соединения, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы (этот процесс носит еще название пиролиз).

Этим методом могут быть получены агломерированные металлические порошки, имеющие внутренний размер зерен менее 100 нм. В целом метод состоит из нескольких стадий: (1) приготовление раствора водорастворимых солей, содержащих требуемые металлические компоненты – обычно нитратов, карбонатов и т.д.; (2) спрейная сушка водного раствора горячим воздухом в результате которой образуется исходный порошок; (3) окислительный отжиг с целью разложения солей, удаления летучих компонентов и получения соответствующих оксидов – оксидный порошок может являться конечным продуктом, например, при получении ферритов или ВТСП керамики; (4) восстановление или другая обработка оксидного порошка с целью получения металлического или композиционного порошка требуемого фазового и химического состава.

К достоинствам метода можно отнести относительную простоту, отсутствие механического воздействия на материал, и вследствие этого, высокую чистоту металла сплава, гомогенное распределение легирующих компонентов.

Пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или инертном газе при определенных температурах получают порошки соответствующих металлов дисперсностью 100-300 нм.

Высокодисперсные порошки карбида и нитрида кремния получают пиролизом поликарбосиланов, поликарбосилоксанов и полисиланов при температурах примерно 1600 К. Нагрев осуществляется с помощью низкотемпературной плазмы или лазерного излучения.

Нанокристаллический порошок нитрида алюминия со средним размером частиц 8 нм можно получить разложением в аммиаке при температуре 900 К полиамидимида алюминия, порошок нитрида титана – разложением полтитанимида. Поливинилпентаборан можно использовать для получения высокодисперсных порошков нитрида бора.

Бориды переходных металлов можно получать пиролизом борогидридов при температурах, которые ниже температур твердофазного синтеза.

Распространенным методом получения высокодисперсных металлических порошков является восстановление соединений металлов (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода. Достоинством этого метода является низкое содержание примесей и узкое распределение порошков по размерам.

Основным недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса. Продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений.

Получение дисперсно-упрочненных сплавов $Cu-Al_2O_3$

Ниже приведены основные результаты по получению этим методом порошковых дисперсно-упрочненных сплавов системы $Cu-Al_2O_3$. – материалов, имеющих высокую твердость и прочность при повышенных температурах, электропроводность и эрозионную стойкость. Этот комплекс свойств обуславливает применение этих материалов в качестве электродов контактной сварки, скользящих электрических контактов и других.

Процесс приготовления порошка включал следующие стадии:

- Приготовление 50% водного раствора солей, содержащих соли $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ и $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$.
- Спрейная сушка водного раствора горячим воздухом.

- Окислительный отжиг с целью разложения солей и получения соответствующих оксидов.
- Восстановление оксидного порошка водородом.

При приготовлении исходного раствора соотношение концентраций соответствующих солей в водном растворе рассчитывалось в соответствии с требуемым содержанием металлических компонентов получаемого сплава.

Спрейная сушка проводилась путем распыления водного раствора на вращающийся диск при расходе раствора – 80 г/мин и скорости вращения диска до 11000 об/мин.

На рис. 3.22, а представлена наиболее типичная микрофотография частиц исходного порошка, полученного после спрейной сушки раствора. Частицы диаметром 20-80мкм имеют округлую форму, зачастую внутри полученных частиц наблюдаются пустоты, образование которых может быть объяснено внутренней усадкой капель в процессе сушки. После спрейной сушки частицы рентгеноаморфны.

Температура термической обработки исходных частиц определялась по данным термогравиметрического анализа. На кривых ТГА наблюдается 2 участка уменьшения массы образца: при температуре 100-120 °С происходит выделение избыточной влаги, и при температуре 230-250 °С происходит разложение солей и образование оксида меди. При температурах, превышающих 250 °С, не происходит никаких превращений, связанных с изменением веса материала. Также по данным рентгеновского анализа при нагреве выше этой температуры порошок целиком состоит из оксида меди.

Такое исследование позволило определить температуру термической обработки с целью получения оксидного порошка – 400 °С, 3 часа. Затем проводилось его восстановление при температуре 200 °С в течение 2 часов. Частицы после восстановления имеют дендритную структуру. Стадии получения порошка показаны на рис 3.22.

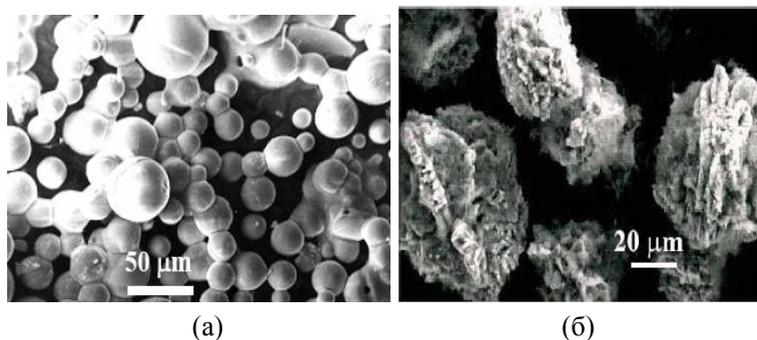


Рис. 3.22. Микрофотографии частиц порошка, полученного после спрейной сушки раствора (а), после низкотемпературного восстановления (б)

Для того, чтобы определить размер и фазовый состав частиц оксида алюминия восстановленный порошок был растворен в 20 % растворе азотной кислоты. Фотографии полученного осадка и результаты рентгеновского фазового анализа представлены на рис. 3.23. Размер частиц окиси алюминия по данным РЭМ составлял 20-25 нм.

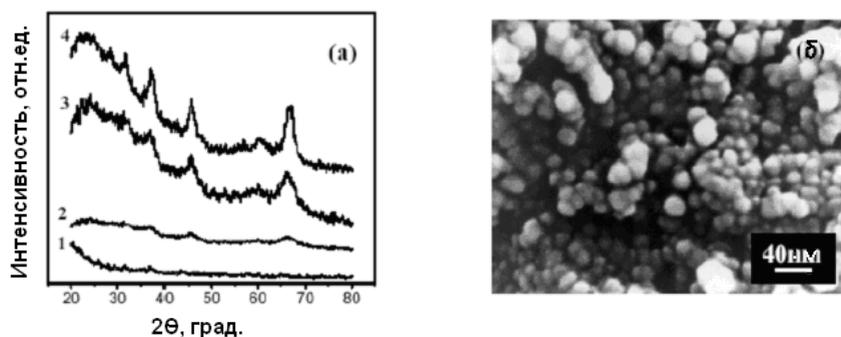


Рис. 3.23. Дифрактограммы (а) и характерная микрофотогра (б) упрочняющих частиц оксида алюминия, полученные после двойной термической обработки порошка при: 400°С, 3 часа+700°С, 0,5 часа (1); 400°С, 3 часа+750°С, 0,5 часа (2); 400°С, 3 часа+850°С, 0,5 часа (3 и б); 400°С, 3 часа+900°С, 0,5 часа (4)

По результатам рентгеновского анализа после термообработки порошки при 400° С в течение 3 часов осадок оксида алюминия имеет аморфную структуру (рис. 3.23, кривая 1). Структура оксида алюминия была сформирована путем второй термической обработки исходного порошка. Из рис. 3.23 видно, что γ -модификации оксида алюминия начинает формироваться только при повторной термической обработке оксидного порошка при 750 °С.

В результате такого рода экспериментов окончательно была установлена двухступенчатая термическая обработка оксидного порошка: (1) 400 °С, 3 часа для удаления избыточной влаги и для полного разложения солей и (2) обработка при 850 °С в течение 30 мин для формирования необходимой структуры частиц окиси алюминия.

Метод термического восстановления солей позволяет получить композиционные порошковые материалы $\text{Cu}+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, состоящие из агломерированных частиц размером 20-80 мкм с внутренним размером частиц оксида алюминия 20-30 нм. Метод получения обуславливает высокую чистоту медной матрицы и равномерным распределением упрочняющих частиц оксида алюминия.

Нанопорошковый сплав WC-10Co

В настоящее время твердые сплавы системы карбид вольфрама - кобальт широко используются в качестве инструментальных материалов. Обычный метод их получения – прессование и спекание предварительно приготовленных порошков. Свойства полученных изделий существенным образом зависят от метода получения исходных порошков. В связи с широким практическим использованием твердых сплавов целый ряд методов был предложен для синтеза порошков данной системы. Одним из наиболее многообещающих методов является термическое восстановление солей, содержащих вольфрам и кобальт с последующим проведением реакции вольфрама с углеродом.

Однако во время спекания изделий из нанопорошков размер зерна карбида вольфрама может увеличиваться более чем в 10 раз,

также возможен их аномальный рост. Для предотвращения этого к смеси исходных порошков добавляются карбиды переходных металлов (V, Ti, Ta, Cr и др.) в качестве ингибиторов роста зерен. Нами было проведено исследование влияние добавок ингибиторов на структуру твердого сплава и его прочность при испытании на изгиб, а также размера зерна карбида вольфрама на твердость.

Порошок карбида вольфрама с добавками ингибиторов был получен путем термического разложения солей. В качестве ингибитора роста зерна были использованы добавки карбидов тантала и ванадия в соотношении 50-50 вес.%.

Процесс приготовления порошка включал следующие стадии:

- Приготовление 50 % водного раствора солей, содержащих соответствующие металлические компоненты: метавольфрамат аммония $((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})4\text{H}_2\text{O})$ и нитрат кобальта $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, а также, в зависимости от требуемого состава, хлориды тантала и ванадия.
- Спрейная сушка водного раствора горячим воздухом.
- Окислительный отжиг с целью разложения солей и получения соответствующих оксидов.
- Восстановление оксидного порошка водородом.
- Термическая обработка оксидного порошка в атмосфере монооксида углерода с получением композиционного порошка карбидов и кобальта.
- Далее порошок подвергался размолу в шаровой мельнице с последующей термической обработкой материала в смеси газов CO-CO₂ для удаления избыточного углерода. После каждого этапа получения порошка проводился контроль его фазового состава рентгеновским методом и структуры. Микрофотографии частиц порошка твердого сплава после восстановления и после размола в шаровой мельнице представлены на рис. 3.24.

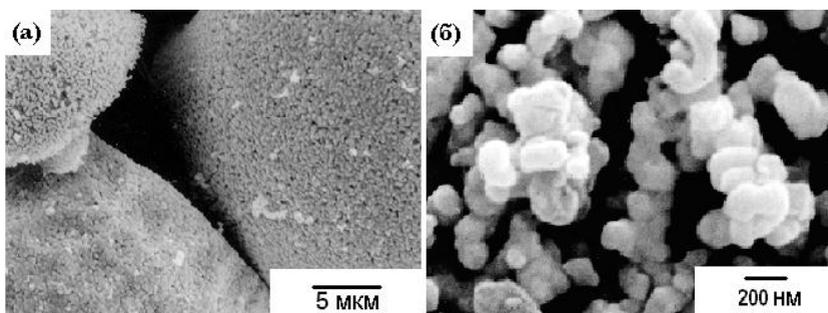


Рис. 3.24. Микрофотографии частиц порошка твердого сплава WC - 10% Co

В результате процесса термического разложения солей был получен агломерированный порошок размером 30-60 мкм с внутренним размером частиц не более 150 нм (рис. 3.24, а).

3.1.3. Получение наноразмерных порошков путем диспергирования

Диспергирование в настоящее время является одним из широко распространенных способов получения высокодисперсных порошков, суспензий, эмульсий, аэрозолей. Для разрушения твердых тел до необходимых размеров используют разные способы механического воздействия, в зависимости от требований, предъявляемых к продукту измельчения (гранулометрический состав, форма частиц, реакционная способность), а также свойств измельчаемого тела. При этом вещество подвергается переменным механическим нагрузкам, что наблюдается при измельчении твердых тел в различного рода мельницах, при трении, в растворах под действием ультразвука.

Механическое измельчение частиц материала (предварительно полученные порошки, гранулы, размолотые слитки) принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки на основе хрупких материалов. Порошки пластичных, высокопрочных и аморфных материалов получить труднее. В этом случае возрастает опасность чрезмерного нагре-

ва материала и загрязнения его продуктами износа рабочих частей технологического оборудования.

При *механическом размельчении с использованием мельниц* уменьшение размеров частиц материала происходит в результате интенсивного раздавливания между рабочими органами мельницы. В зависимости от вида материала и требуемых свойств нанопорошка используются в основном планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Средний размер частиц получаемых порошков может составлять от 5 до 200 нм. Другим вариантом метода может быть использование атриторов – высокоэнергетических измельчительных аппаратов с неподвижным корпусом-барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана. Главный недостаток метода – загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования.

При *методе противоточного размола в псевдооживленном слое* измельчение частиц порошка происходит за счет столкновения друг с другом. При этом процессы взаимного столкновения частиц, разогнанных до высоких скоростей в струе газа, происходят в середине псевдооживленного слоя, образованного этими частицами. Только очень незначительная доля частиц соприкасается со стенками камеры, в которой осуществляется процесс размола. Принципиальная схема процесса показана на рис. 3.25. В нижней части рабочей камеры имеется система сопел, из которых под высоким давлением выходит газ. Образующиеся газовые струи встречаются друг с другом в центре нижней части камеры, разрыхляют размалываемое вещество и образуют псевдооживленный слой. В этом слое размалываемые частицы с большими скоростями перемещаются от краев к центру камеры. Из зоны размола поток частиц уносится струями газа в верхнюю часть установки, в которой имеется сепаратор для разделения частиц по размерам. Частицы меньшие определенного размера уносятся с потоком газа в систему фильтров, где отделяются от газового потока и по-

падают в накопительный бункер. Крупные частицы сепаратор направляет обратно в зону размола.

Получаемые этим методом порошки отвечают высоким требованиям по чистоте, обладают высокой однородностью и содержат частицы примерно одинакового размера. Интенсивный поток газа существенно уменьшает нагрев частиц при размоле. Это позволяет обрабатывать аморфные и нанокристаллические порошки. Основным недостатком – сложность и высокая стоимость технологического оборудования в случае получения порошков с наноразмерными частицами.

При диспергировании с атомно-молекулярной точки зрения можно выделить три основных этапа деформации. Первый - разупорядочение решетки, появление новых структурных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, дислокаций). В пределе, сильное разупорядочение может привести к аморфизации вещества без разрушения кристалла. Второй этап - подвижность структуры, обусловленная ослаблением внутренних напряжений, приводящим к размножению и движению дислокаций, возникновению и росту трещин и т.п. Наконец, третий этап - это структурная релаксация, связанная с перемещением или гибелью дефектов, стремлением системы вернуться в равновесное состояние. Эти процессы, как правило, экзотермичны.

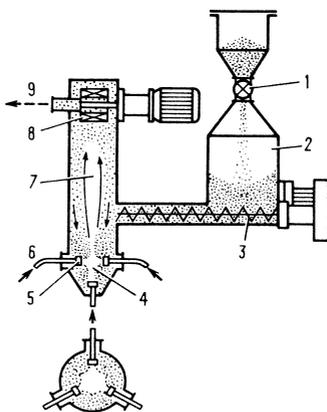


Рис. 3.25. Схема установки для противоточного размола в псевдооживленном слое

На рис. 3.25 представлена схема установки для противоточного размола в псевдоожигенном слое: 1 - питающее устройство, 2 - бункер с исходными частицами вещества, 3 - система подачи частиц в камеру размола, 4 - псевдоожигенный слой, 5 - сопла подачи газа, 6 - трубопровод подачи газа высокого давления, 7 - камера для размола, 8 - сепаратор, 9 - выходной коллектор газа с мелкими частицами.

На рис.3.26 представлены характерные дифрактограммы сплава на основе железа при увеличении времени помола в вибромельнице (при помоле использовались шары из твердого сплава). При увеличении времени помола до 25 часов наблюдается значительное уширение рентгеновских линий, особенно на малых углах (рефлекс от плоскостей (110) альфа-железа).

В общем случае размер частиц порошка оценивается по уравнению Шерера: $D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta}$, где λ - длина волны излучения, β - ширина дифракционного максимума, измеренная на половине высоты (в радианах), Θ - угол дифракции. Однако величина D может трактоваться как оценочная для размера частиц порошка только для наноразмерных материалов, а в общем случае D характеризует величину областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей в материале образца. При использовании этого метода погрешность составляет более 40 % и измеренный таким образом размер частиц обычно существенно занижен. Это связано как с вкладом в общее уширение пика инструментального уширения и дублетности $K\alpha$ серии, так и с вкладом микронапряжений напряжений II рода.

Однако на основе рентгеновских данных можно оценить вклад размерного фактора в общее уширение линий на дифрактограмме, после разделения физических и инструментальных факторов. Инструментальный фактор был учтен путем вычета из общего уширения соответствующих линий эталонного образца, в качестве которого был использован микронный порошок железа, отожженный в вакууме.

Разделение физических факторов проводилось по специальной методике.

Величину диаметр областей когерентного рассеяния был рассчитан по формуле $D = 0,94 \lambda / m \cos \Theta$, где m – уширение, вызванные дисперсностью, а λ - длина волны $K_{\alpha 1}$ излучения. Результаты расчета показаны на рис. 3.26, б.

Однако сравнение микрофотографий относительно пластичных металлических порошков до и после помола (рис. 3.27) показывает, что в целом существенного уменьшение размера частиц не происходит, появляется лишь фракция наночастиц с размерами от 100 нм до 1 мкм. В целом частицы приобретают форму пластин толщиной 1-2 мкм, т.е. уширение рентгеновских линий в данном случае вызвано увеличением областей когерентного рассеяния (ОКР) вследствие фрагментации частиц.

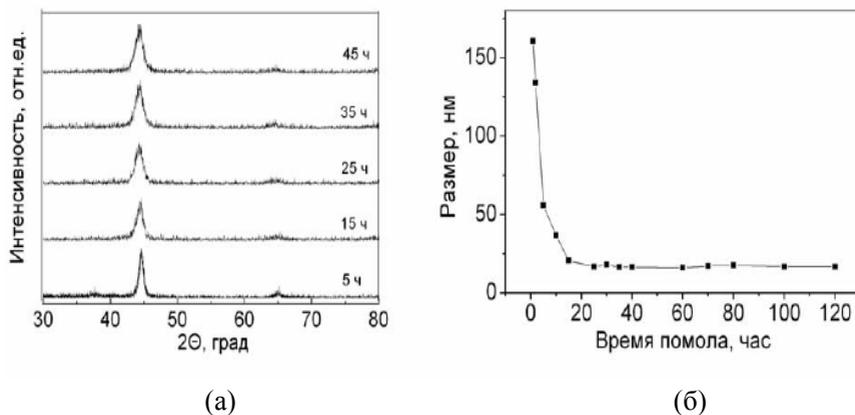


Рис. 3.26. Диффрактограммы сплава на основе железа при увеличении времени помола (а) и расчет соответствующих размеров частиц по уравнению Шерера (б)

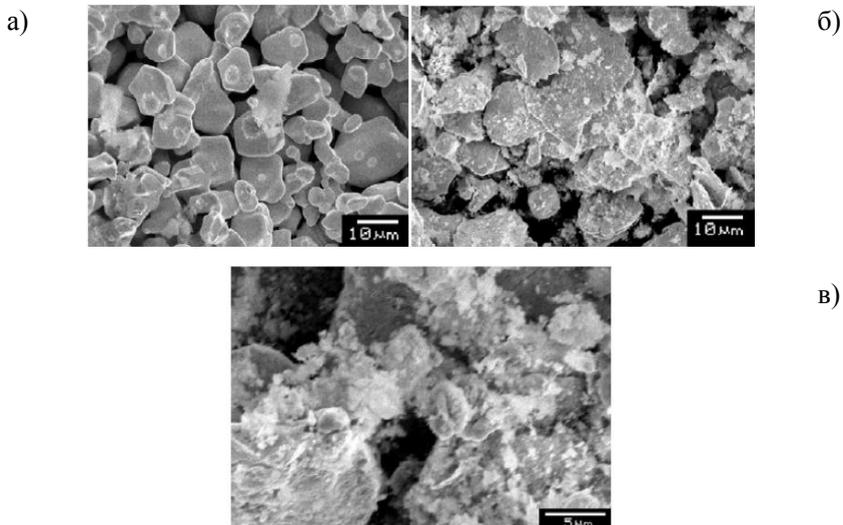


Рис. 3.27. Микрофотографии металлического порошка до (а) и после помола в вибромельнице в течение 40 час (б) и (в)

Для хрупких материалов возможно получение частиц размером менее 100 нм. На рис. 3.28 представлена микрофотография частиц $\text{LaB}_6\text{-ZrO}_2$, полученных путем размла микронного порошка гексаборида лантана в шаровой мельнице с использованием мелящих тел из диоксида циркония.

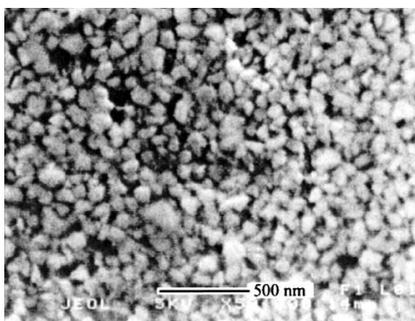


Рис. 3.28. Микрофотография порошка $\text{LaB}_6\text{-ZrO}_2$, полученного путем диспергирования в шаровой мельнице

В итоге можно заключить, что при механическом воздействии на относительно пластичные металлические порошки уширение рентгеновских линий происходит в основном за счет уменьшения областей когерентного рассеяния при фрагментации относительно крупных частиц порошка. Вероятно, существует передел механического разрушения твердых тел, препятствующий в ряде случаев получению ультрадисперсного материала. Это может быть связано как с существенным ростом прочностных характеристик материалов при уменьшении размеров зерна по уравнению Холла-Петча, так и с высоким уровнем поверхностной энергии частиц размером менее 20 нм, ведущих к их агломерации даже при сравнительно слабых внешних воздействиях.

3.1.4. Получение наноразмерных порошков методами высокоэнергетического синтеза

Данные методы основаны на использовании реакций, протекающих с высокими скоростями, при высокоэнергетическом воздействии. Для получения нанопорошков находят применение детонационный, плазмохимический синтез и синтез при взрыве.

Детонационный синтез основан на воздействии ударной волны с давлением до нескольких десятков ГПа на смесь исходных реагентов. При этом создаются условия, как для синтеза конечного продукта, так и для его диспергирования. С помощью этого метода возможно осуществить получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода, различных других модификаций углерода, оксидов ряда металлов, таких как Al, Mg, Zr, Ti и др.

Детонационный синтез, как быстро протекающий процесс, позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях.

Впервые детонационный синтез алмаза осуществлен путем ударно-волнового нагружения ромбоэдрического графита до 30 ГПа. В последствии алмазные порошки были получены ударно-волновой

обработкой смесей графита с металлами; длительность ударной волны была 10-20 мкс, а создаваемое ею давление – 20-40 ГПа. Позднее было показано, что полученный в этих условиях алмазный порошок содержит одиночные кристаллы размером не более 50 нм, а также скопления и плотно спаянные агломераты размером до 5 мкм и более, состоящие из отдельных кристаллов с размерами 1-4 и 10-160 нм.

В промышленности освоен метод получения алмазного нанопорошка путем взрыва боеприпасов в специальных камерах; в результате развивающихся при взрыве высоких давления и температуры происходит синтез алмаза из углеродсодержащих взрывчатых веществ, катализируемый частицами и парами металла из оболочек боеприпасов.

Характерной особенностью алмазных нанопорошков, получаемых детонационным синтезом, является узкий диапазон размеров наночастиц, средний размер составляет около 5 нм. Считается, что при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является стабильной формой углерода.

Если в качестве исходного вещества используются металлы, то применяется активная кислородсодержащая среда (например, O_2+N_2).

При использовании углеродсодержащей атмосферы CO_2 удается синтезировать нанотрубки и сферические частицы углерода, а также нитевидные кристаллы MgO .

Быстро развивающимся методом получения тонкодисперсных порошков является *электрический взрыв* проводника, который представляет собой резкое изменение физического состояния металла в результате интенсивного выделения энергии в нем при пропускании импульсного тока большой плотности. Для этой цели используется проволока диаметром 0,1-1,0 мм.

Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и создает возможность быстрого нагрева металлов со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К/с до высоких температур $T > 10^4$ К. Способность электрически взрывааемых проводников резко изменять свои свойства и эффек-

тивно преобразовывать первичную электрическую энергию накопителей в другие виды энергии (тепловую энергию, энергию излучения образующейся плазмы, энергию ударных волн и др.) нашла, в частности, применение для получения тонкодисперсных порошков. На начальной стадии электровзрыва нагрев проводника сопровождается его линейным расширением с относительно небольшой скоростью 1-3 м/с. На стадии собственно взрыва в результате прохождения импульса тока металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества взрываемого проводника происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с и перегретый металл взрывообразно диспергирует. Давление и температура на фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен МПа (тысяч атмосфер) и $\sim 10^4$ К соответственно. В результате конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров. Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от 100 мкм до 50 нм. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса. Электровзрыв в инертной атмосфере позволяет получать порошки металлов и сплавов, а с помощью введения в реактор дополнительных реагентов (воздух, смесь кислорода и инертного газа, азот, дистиллированная вода) можно получать тонкодисперсные порошки оксидов, нитридов, карбидов или их смесей.

Одним из распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез. Он осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов. В качестве исходного сырья используются металлы, галогениды или другие соединения. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за

счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000-8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Частицы плазмохимических порошков являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 100-200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью.

К настоящему времени плазмохимическим методом получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия. Наиболее широко плазмохимический метод применяется для синтеза нитридов переходных металлов IV и V групп.

Температура плазмы, достигающая до 10000 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} - 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Плазмохимический синтез включает в себя несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные

и СВЧ плазмотроны не имеют этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданными составом, формой и размером частиц. Получаемые плазмохимическим синтезом порошки имеют правильную форму.

Плазмохимические порошки карбидов металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме; нитриды получают взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью азота и водорода в низкотемпературной СВЧ-плазме. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные ультрадисперсные порошки, представляющие собой смеси карбида и нитрида, нитрида и борида, нитридов разных элементов и т.д. Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводится путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме.

К плазмохимическому синтезу близок газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает загрязнение. Размер частиц уменьшается с ростом интенсивности лазерного излучения.

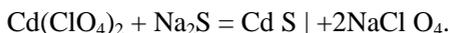
Главные недостатки плазмохимического синтеза - широкое распределение частиц по размерам и, вследствие этого, наличие довольно крупных (до 1-5 мкм) частиц, т.е. низкая селективность процесса, а также возможно высокое содержание примесей в порошке.

3.1.5.Осаждение из коллоидных растворов

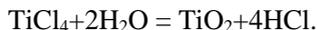
Осаждение из коллоидных растворов было, по-видимому, первым методом получения дисперсных наночастиц. В Лондоне в музее Королевского института Великобритании хранятся две склянки с коллоидными растворами золота, полученными М. Фарадеем еще в пер-

вой половине XIX в. Эти растворы уже почти двести лет сохраняют свою стабильность.

Обычный способ получения наночастиц из коллоидных растворов заключается в химической реакции между компонентами раствора и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Так, нанокристаллические порошки сульфидов получают с помощью реакции сероводородной кислоты H_2S или сульфида Na_2S с водорастворимой солью металла. Например, нанокристаллический сульфид кадмия CdS получают осаждением из смеси растворов перхлората кадмия $Cd(ClO_4)_2$ и сульфида натрия Na_2S :



Рост наночастиц CdS прерывают скачкообразным увеличением pH раствора. Коллоидные частицы оксидов металлов получают гидролизом солей. Например, наночастицы TiO_2 легко образуются при гидролизе тетрахлорида титана:



Нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоридов. Тонкодисперсный оксид титана получают также гидролизом титанилсульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000-1300 К. Наночастицы можно получить также с помощью ультразвуковой обработки коллоидных растворов, содержащих крупные частицы.

Осаждение из коллоидных растворов позволяет синтезировать наночастицы смешанного состава, т. е. нанокристаллические гетероструктуры. В этом случае ядро и оболочку смешанной наночастицы создают из полупроводниковых веществ с разным строением электронных уровней.

Образование гетероструктур, например, $CdSe/ZnS$ или $ZnS/CdSe$, HgS/CdS , ZnS/ZnO , TiO_2/SnO_2 происходит в результате

контролируемого осаждения молекул полупроводника одного типа на предварительно синтезированные наночастицы полупроводника другого типа. Эти гетеронаночастицы можно покрыть слоем еще одного полупроводника. Нанокристаллические гетероструктуры используют в фотокатализе.

Среди всех методов получения нанопорошков и изолированных наночастиц метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники. Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции полученных наночастиц. Стабилизация коллоидных частиц и кластеров достигается с помощью молекул лиганда. В качестве лигандов используют различные полимеры. Схематическая реакция получения стабилизированного лигандом металлического кластера Mn имеет следующий вид:



где L - молекула лиганда. Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия могут содержать от 300 до 2000 атомов.

Коллоидные растворы полупроводниковых оксидных и сульфидных наночастиц непосредственно (без осаждения) используются в фотокаталитических процессах синтеза и деструкции органических соединений, разложения воды. Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокаливают при 1200 – 1500 К. Например, высокодисперсный порошок карбида кремния ($D \sim 40$ нм) получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К. Для получения высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония довольно часто используется осаждение с помощью оксалатов.

Для получения высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка. Раствор распыляется в камеру с криогенной средой и вследствие этого замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды уменьшают так, чтобы оно было меньше, чем равновесное давление над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают порошки.

Монометаллические и биметаллические нанокластеры могут быть получены микроэмульсионным методом в обратных мицеллах с экстремально узкой величиной распределения частиц по размерам 1,5-2,5 нм.

Восстановление солей металлов гипофосфит - ионами при комнатной температуре в присутствии различных поверхностно – активных веществ (ПАВ), например, этоксилированного алкилфенола общей формулы $R-C_6H_4-O(C_2H_4O)_nH$, где $R - C_8-C_{10}$, $n = 3-10$, приводит к образованию устойчивых в течение нескольких месяцев микроэмульсий (МЭ) металлов, которые можно использовать для получения нанесенных гетерогенных систем, тонких полимерных слоев, а также водорастворимых модифицированных кластерами биополимеров.

МЭ металлов и гетерогенные системы на основе Al_2O_3 , MgO , стеариновой кислоты, полистирола и др. были исследованы методами электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО), рентгенофазового анализа (РФА), методом малоуглового рассеяния (МУР) и ТЭМ. Показано, что дисперсность нанокластеров в МЭ зависит от соотношения $M^{n+}/H_2PO_2^-$, природы ПАВ и количества водной фазы. Для восстановления солей некоторых металлов (Fe, Co, Ni) предпочтительно использование катализаторов.

3.2. СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ

Специфические микроструктуры в объемных наноматериалах определяют их необычные свойства, многие из которых уникальны и весьма привлекательны для практического использования. Эти специфические качества связаны с изменением некоторых фундаментальных свойств материала при уменьшении размера частиц или зерна, а также с изменением соотношения некоторых объемных и поверхностных свойств. К уникальным особенностям наноматериалов относятся отличия их температур плавления и размеров кристаллических решеток от соответствующих величин в материалах с обычной структурой. Наноструктурные металлы и сплавы могут обладать высокой коррозионной стойкостью. В частности, эксперименты демонстрируют возможность получения обычных углеродистых сталей в наноструктурном состоянии с более высокими коррозионными свойствами, чем у специальных нержавеющих сталей. Однако особый интерес представляют механические свойства объемных наноструктурных материалов. Как свидетельствуют теоретические оценки, с точки зрения механического поведения формирование наноструктур в различных металлах и сплавах может привести к высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением Холла-Петча, а также к появлению низкотемпературной и/или высокоскоростной сверхпластичности. Реализация этих возможностей имеет непосредственное значение для разработки новых высокопрочных и износостойких материалов, перспективных сверхпластичных сплавов, металлов с высокой усталостной прочностью. Формирование метастабильных состояний позволяет получить особо прочные материалы после последующих отжига, что связано не только с наличием очень мелкого зерна, но также со специфической дефектной структурой границ зерен, морфологией вторых фаз, повышенным уровнем внутренних напряжений, кристаллографической текстурой и т.д.

3.2.1. Физические причины специфики наноматериалов

Наиболее сильные изменения свойств наноматериалов и наночастиц наступают в диапазоне размеров кристаллитов порядка 10..100 нм. Основные физические причины этого можно проиллюстрировать на рис 3.29.

Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (его толщину принимают как правило порядка 1 нм), по сравнению с мезо- и микрочастицами заметно возрастает. Действительно, доля приповерхностных атомов будет пропорциональна отношению площади поверхности частицы S к ее объему V . Если обозначить характерный размер частицы (кристаллита) как D , то: $S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D$. У поверхностных атомов, в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. Для атомов находящихся на выступах и уступах поверхности ненасыщенность связей еще выше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки.

Другим аспектом, является тот факт, что свободная поверхность является стоком бесконечной емкости для точечных и линейных кристаллических дефектов (в первую очередь вакансий и дислокаций). При малых размерах частиц этот эффект заметно возрастает, что может приводить к выходу большинства структурных дефектов на поверхность и очистке материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей. В настоящее время установлено, что процессы деформации и разрушения протекают в тонком приповерхностном слое с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет возникновение ряда физических эффектов, в том числе физического предела текучести и физического предела усталости.

Для наночастиц весь материал будет работать как приповерхностный слой, толщина которого оценивается в диапазоне порядка 0,5...20 мкм. Можно также указать на тонкие физические эффекты,

проявляющиеся в специфическом характере взаимодействия электронов со свободной поверхностью.

Следующей причиной специфики свойств наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах.

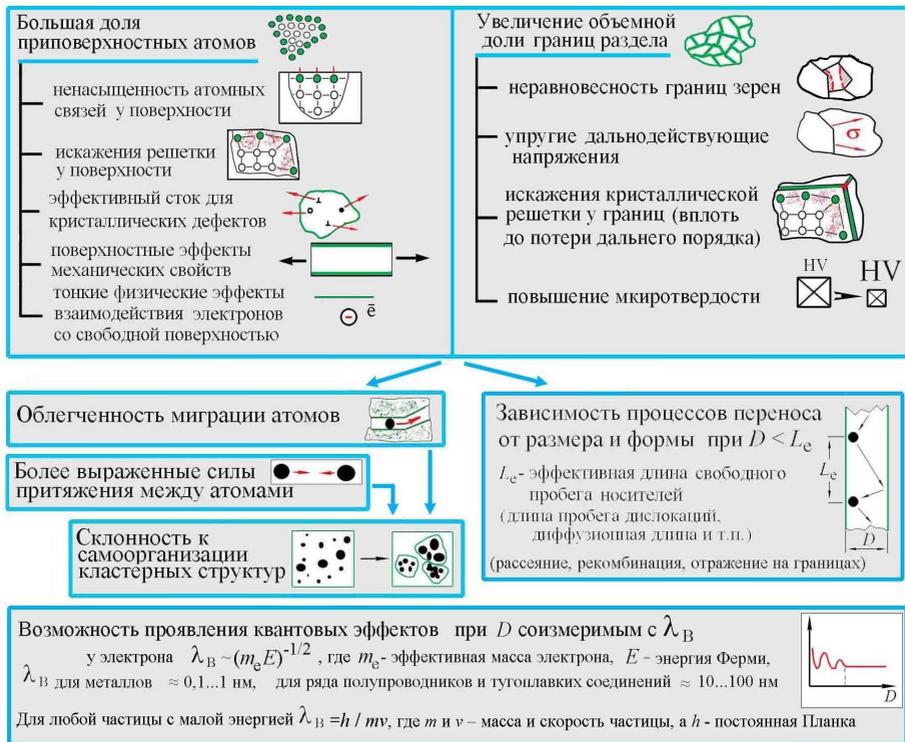


Рис. 3.29. Основные физические причины специфики наноматериалов

При этом можно выделить объемную долю следующих составляющих: границ раздела, границ зерен и тройных стыков. Объемную долю границ раздела можно оценить по формуле:

$$\Delta V_{ГР} = 1 - [(D - s)/D]^3, \quad (3.1)$$

где s – толщина границ раздела (порядка 1 нм), а D - характерный размер зерна или кристаллита. Объемную долю границ зерен – по формуле:

$$\Delta V_{ГЗ} = [3s(D-s)^2]/D^3, \quad (3.2)$$

а объемную долю тройных стыков как разность:

$$\Delta V_{ТС} = \Delta V_{ГР} - \Delta V_{ГЗ}. \quad (3.3)$$

На рис. 3.30 представлены рассчитанные по этим формулам зависимости указанных объемных долей. Видно, что с уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается с 0,3 до 87,5 %.

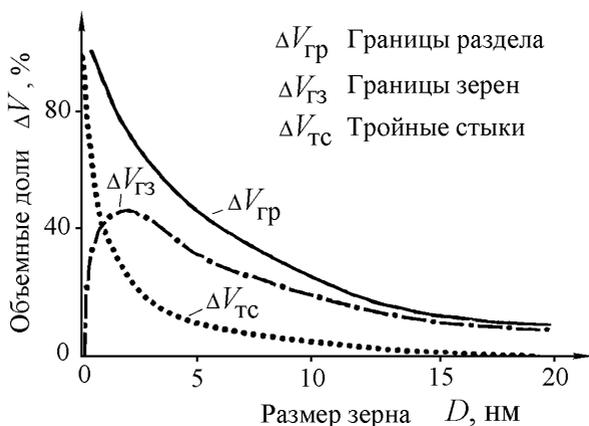


Рис. 3.30. Зависимость объемных долей границ раздела, границ зерен и тройных стыков

Объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают одинакового значения (50 %) при размере зерна порядка 5 нм. После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. С этим связывают аномальное падение твердости в этом интервале размеров зерна.

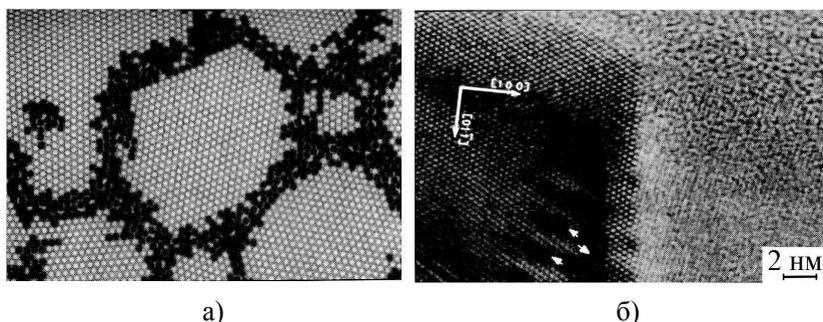


Рис. 3.31: а) - атомная модель наноструктурного материала, б) – границы зерна в наноструктурной меди

На рис. 3.31 представлены: а) - атомная модель наноструктурного материала (черным обозначены атомы зернограничной области у которых смещение превышает 10 % от межатомных расстояний); б) – границы зерна в наноструктурной меди (просвечивающая электронная микроскопия, значками отмечены внесенные зернограничные дислокации).

Комплексные экспериментальные исследования показали, что границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием зернограничных дефектов с высокой плотностью (рис. 3.31). Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнодействующих упругих напряжений; границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограничные дислокации и их комплексы. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение высоких напряжений и искажения кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных смещений атомов, вплоть до потери дальнего порядка. Результатом является значительное повышение микротвердости.

Важным фактором, действующим в наноматериалах является также склонность к появлению кластеров. Облегчение миграции атомов (групп атомов) вдоль поверхности и по границам раздела и нали-

чие сил притяжения между ними, которые для наноматериалов больше по сравнению с традиционными материалами, часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур на подложке. Этот эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур для оптики и электроники.

Еще одну причину специфики свойств наноматериалов связывают с тем, что при процессах переноса (диффузия, пластическая деформация и т.п.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса L_e . При характерных размерах области протекания процессов переноса много больших L_e , рассеяние носителей выражено незначительно, но при размерах меньших L_e перенос начинает зависеть от размеров и формы весьма значительно. В случае наноматериалов в качестве L_e могут выступать, например, диффузионная длина и длина свободного пробега дислокаций.

Для материалов с размерами кристаллитов в нижнем нанодиапазоне $D < 10$ нм ряд ученых указывает на возможность проявления квантовых размерных эффектов, которые будут выражаться в частности в виде осциллирующего изменения электрических свойств, например проводимости.

3.2.2. Свойства изолированных наночастиц

Структура наноматериалов

Специфические микроструктуры в объемных наноматериалах определяют их необычные свойства, многие из которых уникальны и весьма привлекательны для практического использования. Эти специфические качества связаны с изменением некоторых фундаментальных свойств материала при уменьшении размера частиц или зерна, а также с изменением соотношения некоторых объемных и поверхностных свойств. В нанокристаллических материалах (одно- или многофазные поликристаллы с размером зерна от 1 до 15 нм) от 2 до 50 % объема приходится на межзеренные или межфазные границы. Многие ученые считают, что структурное состояние атомов, состав-

ляющих межзеренные или межфазные границы, отличается от структурного расположения атомов не только в кристаллах, но и в аморфных твердых телах. Разупорядоченная структура границ зерен или межфазных границ в таких материалах может быть подобна газообразному беспорядку расположения атомов в пространстве. Нанокристаллический материал может быть разделен на две структурные компоненты: кристаллическую, которая включает в себя атомы, расположенные внутри кристаллитов, и межкристаллитную, образуемую из всех атомов, расположенных в границе. Расположение в пространстве граничных атомов отличается от расположения решеточных атомов. В кристаллитах имеется дальний порядок расположения атомов. Атомная структура границ не является простой и зависит от многих параметров, в первую очередь от ориентировки двух соседних кристаллов. Расположение атомов в границах отличается друг от друга. Поскольку кристаллиты, формирующие нанокристаллический материал, ориентированы случайно, то таких границ, имеющих различное строение, может быть порядка 10^{19} в 1 см^3 . Следовательно, межкристаллитная компонента представляет собой огромную сумму различных положений атомов в пространстве, задаваемых различно ориентированными кристалликами. Хаотичное расположение атомов в границе - характерная черта нанокристаллических материалов.

К уникальным особенностям наноматериалов относятся отличия их температур плавления и размеров кристаллических решеток от соответствующих величин в материалах с обычной структурой. Наноструктурные металлы и сплавы могут обладать высокой коррозионной стойкостью. В частности, эксперименты демонстрируют возможность получения обычных углеродистых сталей в наноструктурном состоянии с более высокими коррозионными свойствами, чем у специальных нержавеющих сталей. Однако особый интерес представляют механические свойства объемных наноструктурных материалов.

Как свидетельствуют теоретические оценки, с точки зрения механического поведения формирование наноструктур в различных металлах и сплавах может привести к высокопрочному состоянию в соответствии с соотношением Холла–Петча, а также к появлению низкотемпературной и / или высокоскоростной сверхпластичности. Реализация этих возможностей имеет непосредственное значение для разработки новых высокопрочных и износостойких материалов, перспективных сверхпластичных сплавов, металлов с высокой усталостной прочностью. Формирование метастабильных состояний позволяет получить особо прочные материалы после последующих отжигов, что связано не только с наличием очень мелкого зерна, но также со специфической дефектной структурой границ зерен, морфологией вторых фаз, повышенным уровнем внутренних напряжений, кристаллографической текстурой и т.д.

Параметр решетки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки. Основной вопрос состоит в том, уменьшаются или увеличиваются параметры решетки при уменьшении размера частиц и при каком размере наночастиц это изменение становится заметным.

Анализируя изменение параметра решетки наночастиц, следует учитывать возможность перехода от менее плотных ОЦК и ГПУ структур к более плотной ГЦК структуре при уменьшении размера частиц. Влияние размера наночастиц на параметр решетки наблюдается не только для металлов, но и для их соединений. В некоторых случаях наблюдается увеличение параметра решетки наночастиц. Экспериментальные данные по размерному эффекту параметра решетки наночастиц неоднозначны. Это может быть связано с адсорбцией примесей или для соединений с различным составом частиц.

Другая возможная причина – структурные превращения, вызываемые уменьшением размера частиц.

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы, и как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т. е. поверхностная релаксация. Атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него. Это нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний, сдвиговым деформациям, сглаживанию вершин и ребер, поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает поправки к объему частицы. Поверхностная релаксация максимальна на поверхности и уменьшается от поверхности к центру частицы. Однако, в зависимости от параметров решетки и размеров кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объем.

Основной причиной изменения термодинамических характеристик нанокристаллов в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра.

В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы, поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой, в массивных объектах этого ограничения нет. Численное значение этой величины зависит от свойств вещества, формы и размеров частиц. Можно ожидать, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Особенности колебательного спектра наночастиц в первую очередь будет отражаться на теплоемкости.

Механические свойства

Экспериментальные результаты по изучению механических свойств показали, что предел прочности и микротвердости нанокристаллического палладия, меди и серебра значительно выше, чем в соответствующих крупнозернистых аналогах. Почему возрастает прочность при уменьшении размеров зерна? Экспериментально показано, что в нанометровых кристаллах отсутствуют дислокации, которые являются факторами разупрочнения в крупнозернистых поликристаллах. Поэтому можно считать, что нанометровые размеры зерна являются основным источником прочности наноматериалов. Кроме того, большой объем межкристаллитной фазы с атомным беспорядком должен приводить к уменьшению прочностных характеристик. Суммарное же действие этих двух факторов приводит к росту предела прочности.

Оптические свойства

Рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твердым телом имеет ряд особенностей. Эти особенности наиболее отчетливо проявляются при изучении большого числа частиц. Коллоидные растворы и гранулированные пленки могут быть интенсивно окрашены вследствие специфических оптических свойств наночастиц. Классическим объектом изучения оптических свойств дисперсных сред является золото. Фарадей обратил внимание на подобие цвета коллоидного раствора и пленки золота и высказал предположение о дисперсном строении последней.

При поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов, в которых оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн.

Еще одной особенностью гранулированных пленок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой в инфракрас-

ную область спектра в отличие от сплошных металлических пленок, у которых поглощение излучения растет с увеличением длины волны.

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышают 10-15 нм. Различия спектров поглощения наночастиц и массивных объектов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость наночастиц с дискретным энергетическим спектром зависит как от размера частиц, так и от частоты излучения. Минимальное число частиц, необходимое для экспериментального исследования оптических свойств, составляет не менее 10^{10} . Значения диэлектрической проницаемости такой совокупности частиц и массивного тела существенно отличаются.

Другим размерным эффектом является смещение резонансного пика поглощения света. Однако, результаты исследований по смещению частоты резонансного поглощения в зависимости от размера частиц противоречивы.

Одним из перспективных направлений являются исследования размерных эффектов в оптических и люминесцентных свойствах полупроводниковых веществ.

Магнитные свойства

В настоящее время наибольшее внимание привлечено к магнитным свойствам малых частиц хорошо известных ферромагнетиков: железа, никеля и кобальта. Наиболее существенен вопрос: остаются ли неизменными такие свойства, как коэрцитивная сила, магнитная анизотропия, начальная магнитная проницаемость, температура Кюри и другие, если объем ферромагнетика уменьшается до ничтожно малой величины, равной 10^3 - 10^4 атомов? Также важно, какое минимальное число атомов ферромагнетика, например железа или кобальта, надо собрать вместе, чтобы у частицы появились ферромагнитные свойства?

Как известно, ферромагнитное состояние металлов и сплавов возникает в результате действия сил электростатической природы, приводящих магнитные моменты атомов в упорядоченное состояние. При этом образуются домены - области с параллельным расположением магнитных моментов атомов. При нагревании ферромагнетика тепловое движение атомов постепенно начинает влиять на упорядоченное расположение атомных магнитных моментов и при некоторой температуре полностью его разрушает. Температура, при которой полностью разрушается упорядоченность ориентации магнитных моментов внутри доменов, получила название температуры Кюри. Выше температуры Кюри упорядоченное расположение магнитных моментов отсутствует и ферромагнитное состояние сменяется парамагнитным.

Перейдем к рассмотрению понятия магнитной анизотропии. Представим, что имеется монокристаллический образец такого ферромагнетика, как железо. Вследствие упорядоченного расположения атомов в монокристалле его магнитные свойства сильно зависят от направления приложенного к образцу внешнего магнитного поля. Эксперименты показали, что для монокристалла железа существуют два выделенных (в отношении магнитных свойств) направления: вдоль одного кристалл намагничивается легче всего (ось легкого намагничивания), вдоль другого - труднее всего (ось трудного намагничивания). Это явление называется магнитной анизотропией. Константа анизотропии представляет собой разность энергий, которые затрачиваются на намагничивание единицы объема ферромагнетика по осям трудного и легкого намагничивания. Значение этой величины для железа при комнатной температуре составляет $4,2 \cdot 10^4$ Дж/м³.

Когда объем магнитного материала уменьшается, магнитный порядок претерпевает значительные изменения. При малых размерах

происходит размывание дальнего магнитного порядка. Для железа магнитный порядок должен разрушаться при $d = 1$ нм.

Переход в парамагнитное состояние частиц железа, никеля и кобальта зависит от размера частиц и температуры. Ферромагнетизм исчезает при размерах частичек железа и никеля около 6-7 нм. Ниже этих размеров они становятся парамагнитными. Частичка железа размером 6 нм переходит в ферромагнитное состояние только при $T_C = 170$ К. Для сравнения: массивные образцы железа имеют температуру Кюри $T_C = 1090$ К.

Коэрцитивное поле H_c наночастиц также зависит от размера. Считается, что низкие значения коэрцитивного поля обусловлены влиянием тепловых эффектов, которые переводят магнитный порядок в парамагнитное состояние. Максимальное значение H_c для нанокристаллических ферромагнетиков наблюдается тогда, когда частица является однодоменной. Экспериментальные данные и теоретические оценки почти совпадают и показывают, что для железа при комнатной температуре значение H_c максимально при размерах кристалликов 20-25 нм. Отсюда следует, что нанокристаллические ферромагнетики являются перспективными материалами для запоминающих устройств с высокой информационной плотностью.

В 1988 году впервые было показано, что при нанометровых размерах зерен и случайной ориентировке их между собой сплав железа с кремнием имеет нулевую магнитную анизотропию. Отсутствие анизотропии, как известно, приводит к значительному росту начальной магнитной проницаемости как на низких, так и на высоких частотах.

Уменьшение анизотропии ферромагнетика сопровождается увеличением магнитной проницаемости и уменьшением коэрцитивного поля. Таким образом, перевод магнитных сплавов в нанокристаллическое состояние приводит к появлению нового класса магнитных материалов, у которых потери при перемагничивании стремятся к нулю.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время растет интерес не только к получению нанопорошковых материалов, но и объемных наноструктурных материалов в связи с потенциальной возможностью получения уникальных свойств. Объемные наноструктурные материалы – это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их основными элементами являются наномасштабные структурные единицы или наночастицы. Разработка методов получения объемных нанокристаллических заготовок с равномерной структурой по сечению заготовки, без пор, микротрещин и других дефектов структуры - актуальная задача, решение которой позволит расширить применение наноматериалов различного назначения.

Методы получения наноматериалов условно можно разделить на несколько технологических групп: методы порошковой металлургии; методы, основанные на использовании интенсивной пластической деформации; методы создания поверхностных покрытий (осаждение на подложку). Эти методы являются основными.

4.1. ОСОБЕННОСТИ КОМПАКТИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Компактирование порошков является одной из основных технологических операций, в результате которой получают готовую деталь. Процесс компактирования сводится к формованию порошков и последующему спеканию. Возможно совмещение этих стадий в одну. Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используются традиционные методы обработки давлением с учетом специфики свойств наночастиц и механизмов их уплотнения.

Возможно действие новых механизмов уплотнения. Большая доля зернограницной фазы, небольшие расстояния для объемной и зернограницной диффузии, большое влияние тройных стыков может

значительно повысить скорости объемной и зернограничной диффузии.

Высокий уровень адгезии наночастиц по сравнению с обычными порошками приводит к более высокой степени агломерированности нанопорошков, которая может значительно повлиять на уплотнение порошков.

Нанопорошки имеют большую удельную поверхность, и в большей степени склонны к поглощению примесей, по сравнению с традиционными порошками, а также к окислению. Окисление при транспортировке и хранении порошков приводит к ухудшению их прессуемости. Примеси стабилизируют нанопоры, мешают их закрытию, примеси могут сегрегировать на границах зерен и сдерживать транспорт материала. На процесс уплотнения может сказываться внутреннее давление адсорбированного газа в закрытых порах. Пластическая деформация наночастиц может быть затруднена из-за низкой плотности и стабильности дислокаций. Для прессования потребуются более высокие давления.

Все эти факторы усложняют процесс консолидации порошковых наночастиц. Порошковые нанотехнологии будут определяться как процессом получения наночастиц, так и процессом их формования. Для получения объемных наноматериалов одним из основных методов будет консолидация нанопорошков.

Цель процесса компактирования нанопорошков заключается в получении беспористого материала или обладающего низкой пористостью при минимальном росте зерна. При этом размеры получаемого материала должны удовлетворять геометрии образцов для проведения механических испытаний, а главное, соответствовать реальным изделиям.

Для формования нанопорошков при комнатной температуре в основном используют одноосное статическое прессование (наиболее простой метод формования), эластостатическое прессование, динамическое (магнитно-импульсное и взрывное) и вибрационное (ультра-

звуковое) прессование, прокатка лент и др. Указанные виды формования достаточно хорошо известны, повсеместно используются при формовке обычных порошков и достаточно широко освещены в литературе.

Для получения высокоплотных заготовок изделий используется формование, при котором условия сжатия материала близки к всестороннему. Эта технология получила название изостатического прессования. Существует несколько его вариантов: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое. При изостатическом прессовании порошка его помещают в эластичную или деформируемую оболочку. Получаемые заготовки отличаются практически однородной плотностью (правда иногда во внутренних объемах формовки она несколько меньше) и не имеют выраженной анизотропии свойств. Недостатком является достаточная сложность и дороговизна оборудования и сложность выдерживания точности размеров заготовки.

Гидростатическое прессование проводят при использовании резиновых или других эластичных оболочек толщиной 0,1-2 мм. Оболочку с порошком помещают в рабочую камеру гидростата и нагнетают туда жидкость (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением (от 100 до 1200 МПа). Получаемые заготовки могут иметь сложную форму.

Газостатическое прессование проводят при использовании металлических оболочек (капсул) из алюминия или пластичных сталей. Форма оболочек – простая, максимально приближенная к готовым изделиям. Часто газостатическому прессованию подвергают уже полученную ранее другими методами заготовку. Металлическую капсулу помещают в газостат, в рабочей камере которого создают давление до 200...300 МПа.

Квазигидростатическое прессование является упрощенным вариантом гидростатического прессования. Порошок помещают в эластичные оболочки, прессование которых проводят при одностороннем или двустороннем приложении давления в обычном прессовом

оборудовании. Материал оболочки (резиновая масса, эпоксидные смолы и т.д.) должен под давлением вести себя подобно жидкости, иметь определенную упругость и не склеиваться с порошком.

Закономерности компактирования порошков с размером частиц более 1 мкм достаточно хорошо исследованы, но процессы консолидации нанопорошков имеют свои особенности, о чем было сказано выше. Однако стоит выделить их высокую активность (пирофорность, токсичность), значительный рост зерен при термообработке, возможную агломерацию (очень низкую текучесть), трудности при изготовлении как высокоплотных, так и при изготовлении высокопористых изделий.

Результаты экспериментальных исследований многих нанопорошков показывают, что они уплотняются значительно труднее, чем традиционные порошки с размером частиц выше 1 мкм. Особенно резко давление прессования возрастает при размерах частиц менее 100 нм. Межчастичное трение, а также внешнее трение оказывают значительное влияние на уплотнение нанопорошков при холодном формовании. Вследствие значительного трения структурное уплотнение затруднено, поэтому нанопорошки более склонны к образованию дефектов при прессовании, по сравнению с обычными порошками. Уменьшение размеров частиц приводит к снижению плотности заготовок при одинаковом давлении прессования. Наночастицы не содержат дислокаций, что затрудняет их пластическую деформацию, следовательно, вклад пластической деформации в уплотнение нанопорошков незначителен.

Прессовки с низкой плотностью имеют невысокую прочность, что затрудняет дальнейшие технологические операции с ними. Приложение высоких давлений прессования может привести к расслаиванию заготовок. Для получения прессовок с однородной плотностью необходимо подбирать режимы прессования.

Наиболее часто встречающимся видом брака при прессовании являются поперечные трещины. Их появление в основном обусловле-

но превышением механических напряжений в прессовке некоторого критического значения, характерного для данного материала. Эти механические напряжения складываются из остаточных напряжений, существующих в прессовке независимо от внешних нагрузок, и напряжений, действующих при выталкивании со стороны матрицы и выталкивающего пуансона. При выталкивании прессовки из матрицы происходит расширение ее при выходе из матрицы и сжатие самой матрицы. Трещины образуются на границе действия деформаций, вызванных указанными процессами. Неравноплотность также приводит к появлению трещин расслаивания, т.к. неравноплотные участки имеют неодинаковую величину упругого расширения.

Для снижения напряжений в наиболее опасных зонах прессовок необходимо стремиться к получению большей равномерности плотности изделия, что особенно актуально для прессовок из нанопорошков. Одним из эффективных путей получения равноплотных изделий является виброуплотнение порошка на начальной стадии формования, а также введение в порошок пластифицирующих добавок, которые могут существенно снизить межчастичное и внешнее трение.

Для увеличения плотности заготовок изделий кроме обработки давлением проводят операцию спекания. Кроме таких механизмов спекания как вязкое течение, зернограничная диффузия от границы раздела между частицами, объемная диффузия от границы раздела между частицами, поверхностная диффузия от поверхности частиц, объемная диффузия от поверхности частиц, перенос вещества через газовую или жидкую фазу, для наночастиц были предложены другие механизмы: поворот зерен, межчастичное проскальзывание.

Спекание формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использования высоких температур. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но с другой стороны ведет и к росту зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания:

- применение высокоскоростного нагрева;
- ступенчатое контролируемое спекание;
- плазмоактивированное спекание;
- проведение спекания в вакууме или восстановительных средах (для металлических порошков).

При спекании происходит увеличение площади контакта между частицами, сближение их центров. Уплотнение прессовки эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. Для процесса спекания нанопорошков был предложен кинетический подход к анализу стадий и механизмов спекания. На основании исследований кинетики спекания нанопорошков показано, что процесс их спекания многостадийный. Например, для спекания металлических нанопорошков в водороде можно выделить три стадии процесса спекания. Первая стадия определяется механизмом вязкого течения, вторая стадия – поверхностной самодиффузией, третья стадия определяется зернограничной самодиффузией.

Спекание под давлением позволяет получить беспористый материал при меньших температурах нежели, чем спекание без давления. Спекание нанопорошков под давлением приводит к интенсивному уплотнению при меньшем росте зерен, по сравнению со спеканием без давления. Повышение давления при горячем прессовании приводит к снижению температуры процесса и тем самым позволяет затормозить процесс рекристаллизации, что способствует сохранению наноструктуры. Поэтому спекание под давлением прессовок из нанопорошков дает возможность не только уплотнять прессовки до практически беспористого состояния, но и сохранить наноструктуру материалов.

К настоящему времени разработано несколько технологий спекания нанопорошков под давлением, позволяющие получать объемные наноматериалы: осадка - спекание под давлением при повышенной температуре после восстановления металлических нанопорошков без контакта с воздухом; метод газовой экструзии, позволяющий по-

лучать длинномерные заготовки; горячее изостатическое прессование (ГИП).

Горячее изостатическое прессование (ГИП) – прессование пористого тела в контейнере при высоких температурах в условиях одно-родного всестороннего сжатия. Заготовки из металлических нанопорошков, полученные методом гидростатического прессования, помещают в стальные капсулы, дегазируют и далее спекают под давлением.

Гидростатическая составляющая приложенного давления приводит к уплотнению за счет пластической деформации (ползучести) и интенсификации диффузионных механизмов спекания. Сдвиговая (тангенциальная) составляющая приложенного давления приводит к перегруппировке частиц и схлопыванию пор. Перегруппировка частиц и деформация пор приводит к росту числа контактов между частицами. Сдвиговая компонента напряжений минимальна для ГИП и возрастает для квазиизостатического одноосного прессования в пресс-формах (горячее прессование), далее возрастает для одноосного прессования без пресс-форм (осадка) и, наконец, - для экструзии. Сдвиговые напряжения приводят к механическому разрушению оксидных слоев на поверхности частиц, что улучшает связь между частицами.

Прессование нанопорошков при повышенной температуре характеризуется уменьшением адсорбированных на поверхности частиц соединений (происходит очистка поверхности частиц, восстановление оксидов на поверхности частиц), что позволяет активизировать сцепление между частицами. Выбор температуры спекания ниже температуры рекристаллизации позволяет предотвратить рост зерен. Механизмом, определяющим уплотнение металлических нанопорошков (никеля, железа, меди, кобальта), является ползучесть, контролируемая зернограничной диффузией.

Для получения длинномерных цилиндрических заготовок разработана технология газовой экструзии. Метод газовой экструзии отлич-

чается от других методов обработки давлением тем, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзии) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа. В этом методе применяется локальный нагрев обрабатываемой заготовки в зоне очага деформации. При локальном нагреве обрабатываемый материал находится в зоне нагрева минимально необходимое время, что важно при консолидации нанопорошков, поскольку необходимо затормозить рост зёрен. В результате обработки методом газовой экструзии материал приобретает форму тонкого стержня длиной до 1 м с точными размерами и гладкой поверхностью.

Из нанопорошков методом гидростатического прессования в эластичных оболочках изготавливали прессовки, которые затем спекали и подвергали экструзии до относительной плотности близкой к теоретической плотности материала. Средний размер зерна никелевых образцов составлял около 0,1 мкм.

Перспективным является процесс уплотнения порошковых заготовок под действием приложенного давления и проходящего импульсного электрического тока – метод электроразрядного спекания (ЭРС). В процессе ЭРС импульс электрического тока пропускают через образец за короткое время, а затем пропускают постоянный электрический ток непрерывно до окончания процесса. Эту процедуру называют «одноцикловый импульсный процесс» с типичной продолжительностью импульса 30-60 мс и силой тока 1000 А. В некоторых случаях импульсы электрического тока повторяют на протяжении процесса спекания, тогда процедуру называют «многоцикловый импульсный процесс». Метод позволяет достичь более высоких плотностей материала при меньшем размере зерна.

Порошковые нанотехнологии имеют отношение ко всем видам наноматериалов: непосредственно к нанопорошкам – получение нанопорошков; для нанесения износостойких покрытий применяя наноструктурированные порошки, например, порошки твердых спла-

вов на основе карбида вольфрама. Композиционные наноматериалы изготавливают с добавлением нанопорошков, например, в резину добавляют упрочнитель – нанопорошок диоксида кремния. И, наконец, одним их основных методов получения объемных наноматериалов является метод консолидации нанопорошков.

Преимуществом порошковой технологии является возможность получать заготовки и изделия разнообразной формы и размеров практически из всех видов материалов: металлических, керамических, полимерных и композиционных. Недостатком этой технологии является необходимость применения специального оборудования для сохранения наноструктуры при достижении достаточно высокой плотности.

4.2. МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ОСАЖДЕНИЕМ НА ПОДЛОЖКУ

Осаждением на поверхность подложки можно получать пленки и покрытия, имеющих нанокристаллическую структуру. В этих методах образование наночастиц происходит на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа. Полученные слои не имеют пористости или она минимальна. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования.

Данные методы условно делят на технологии, основанные на физических процессах и технологии, основанные на химических процессах.

Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора.

При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, или в атмосфере определенного газа. Далее пары металла или образовавшегося соединения конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в покрытии можно регулировать изменением скорости испарения и температуры подложки.

При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давле-

ния газа и параметров разряда. Источником металлических ионов при осаждении из плазмы служат металлические катоды, обеспечивающие степень ионизации от 30 до 100 %.

Оксидные полупроводниковые пленки получают осаждением на подложку из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом осаждения наночастиц оксидов могут быть получены различные полупроводниковые пленки.

Традиционными методами нанесения покрытий и пленок являются различные виды химического и физического осаждения из газовой фазы (CVD и PVD). К технологиям, основанным на физических процессах, также относят методы газотермического напыления, лазерные методы и др.

Методы физического осаждения из газовой фазы (PVD – Physical Vapour Deposition) имеют общую схему нанесения покрытий в вакууме. Материал, осаждаемый на подложке, переводится из компактного состояния в газообразное, транспортируется к подложке, происходит его осаждение из газообразного состояния и формирование покрытия. Использование вакуума облегчает перевод осаждаемого материала в газообразную фазу. Типичные схемы установок для нанесения покрытий должны содержать ряд общих элементов, таких как система перевода наносимого материала в газовую фазу, система транспортировки материала покрытия, система фокусировки потока осаждаемого вещества, система регулирования температуры нагрева подложки и других технологических параметров процесса, а также другие факторы.

Разновидности метода определяются используемым сочетанием способов испарения, транспортировки и осаждения материала покрытия.

Перевод в газообразную фазу может производиться термическим испарением, катодным и магнетронным распылением, ионным осаждением и другими способами.

Одним из самых распространенных способов является *термическое испарение* (этот метод также называют газофазным осаждением, вакуумным или термическим напылением). Впервые он был использован для осаждения тонких слоев металлов еще в конце XIX века, но более широкое применение нашел во второй половине XX века для получения покрытий различного назначения.

Процесс термического испарения осуществляют в вакууме при давлении порядка 10^{-3} - 10^{-5} Па. Полученная в результате нагрева газовая фаза напыляемого вещества свободно осаждается на подложку, имеющую температуру намного ниже, чем температура газовой фазы. В зависимости от источника нагрева получили распространение следующие варианты метода: электротермический нагрев (прямое пропускание электрического тока или нагрев в тигле), нагрев в индукторе, испарение за счет электродугового разряда, нагрев электронным или лазерным лучом. Большинство из этих методов рассчитано на испарение металлических материалов. Нагрев в тигле и использование лазерного излучения позволяют испарять различные материалы. При этом первый метод может использоваться для испарения материалов с относительно невысокой температурой испарения, которая определяется температурной и химической стойкостью материала тигля. Так тигли из графита обеспечивают температуру процесса до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, из Al_2O_3 – до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, из $\text{BN}+\text{TiB}_2$ – до $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$, из фольги Mo и Ta с защитным покрытием – до $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$, из ThO_2 и ZrO_2 – до $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Необходимым условием выбора материала для тигля является отсутствие химического взаимодействия между ним и испаряемым веществом при высоких температурах. Для обеспечения лучших условий испарения используется электронно-лучевое испарение. В этом случае электропроводящий испаряемый материал помещают в водоохлаждаемый тигель и нагревают электронным лучом. Пятно фокусировки электронного луча на поверхности испаряемого материала может составлять до 1 мм, поэтому зона расплавления будет меньше всего объема материала и, следовательно, не будет контактировать с тиглем. Недостатком электронно-лучевого испарения, как и испаре-

ния из тиглей, является сложность испарения поликомпонентного материала, что вызывает проблематичность получения покрытия с заданным химическим составом из-за разной упругости паров при одной и той же температуре.

Использование лазерного излучения (импульсного или непрерывного) позволяет избежать большинства температурных и химических ограничений и устраняет потребность в тиглях. Практически мгновенное испарение вещества позволяет сохранить соотношение химических компонентов в осаждаемой пленке таким же, как и испаряемого материала.

Использование вакуума приводит к тому, что в ряде случаев температура, при которой достигается интенсивная скорость испарения, обеспечивающая желаемую производительность процесса, получается ниже температуры плавления испаряемого вещества.

Для улучшения адгезии или для создания определенной структуры осаждающегося покрытия в ряде случаев применяется подогрев подложки.

К достоинствам метода термического испарения относится относительная простота оборудования и контроля процесса, а к недостаткам – низкая адгезия покрытия вследствие малой энергии осаждающихся на подложку атомов или молекул и высокая чувствительность к наличию на поверхности подложки посторонних пленок и загрязнений. Влияние этих недостатков можно несколько снизить за счет использования специальных методов подготовки поверхности (ультразвуковая очистка поверхности, химическая или электрохимическая очистка, ионное травление).

Метод термического испарения достаточно широко используется для получения различных изделий электронной техники.

Метод *катодного распыления* основан на использовании плазмы тлеющего разряда. Перед началом процесса в вакуумной камере обычно создают вакуум до 10^{-2} - 10^{-3} Па, после чего подают в камеру инертный газ и доводят давление до рабочих значений.

В качестве инертного газа чаще всего используется аргон. Между мишенью из распыляемого материала (катод) и держателем подложки, на которую наносится покрытие (анод) прикладывается постоянное напряжение в несколько Кв. Такая величина напряжения должна превышать потенциал ионизации и напряжения пробоя, поэтому с катода эмитируется достаточное количество вторичных электронов. Эти электроны, двигаясь от катода к аноду, сталкиваются с атомами газа и ионизируют их.

В результате возникает тлеющий разряд. Образующиеся ионы инертного газа бомбардируют катод (мишень) и выбивают из него атомы покрытия, которые осаждаются на подложку.

Эффективность и производительность процесса регулируется расстояниями между катодом и анодом. Для повышения производительности процесса и чистоты наносимого покрытия используют более сложные схемы, например, нанесение покрытия может осуществляться с помощью четырех электродов.

Катодное распыление используют в основном для получения слоев из металлических материалов.

В случае *магнетронного распыления* для повышения производительности процесса на область разряда накладывают магнитное поле, которое концентрирует плазму на мишени-катоде.

Ионно-лучевые методы основаны на использовании концентрированных потоков ионов. К ним относятся ионное распыление, плакирование, имплантация.

Ионно-лучевое распыление фактически представляет собой значительно усовершенствованный вариант методов катодного и магнетронного распыления. Главное отличие метода в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу (мишени) из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде концентрированного потока. Процесс ведут в вакууме. Так как образование ионного луча не связано с распыляемым материалом, то возможно распылять как металлические, так и диэлектрические материалы. Недостатком методов ионно-лучевого распыления является слож-

ность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия. Это связано с тем, что при столкновении ионов с поверхностью мишени, в ней протекают сложные процессы, которые могут изменять химический состав верхнего слоя мишени и напыляемого материала. Метод ионно-лучевого распыления нашел применение, в частности, для получения многослойных слоистых структур.

При *ионном осаждении (плакировании)* часть паровой фазы материала, получаемая с помощью термического испарения, ионизируются и переходят в состояние плазмы за счет возбуждения между испарителем и подложкой (покрываемым изделием) тлеющего разряда. Заряженные частицы под действием электромагнитного поля ускоряются и с достаточно высокой энергией подлетают к подложке. В результате между частицами материала и подложкой создается более прочное соединение, а формирующееся покрытие обладает хорошей адгезией и высокой плотностью.

К достоинствам метода относятся также сравнительно низкая температура нагрева подложки и простота реализации. Однако эффект рассеяния и одновременное осаждение ионизированных и неионизированных частиц не всегда позволяют обеспечить хорошую равномерность и однородность покрытий.

Метод *ионной имплантации* основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Имплантируемые ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения (в том числе лазерного испарения), совмещенными с тлеющим разрядом и т.п. Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются до высоких энергий в электрическом поле. Попадая на модифицируемый материал ионы внедряются в него на глубину 5-500 нм в зависимости от их энергии.

Основными достоинствами метода ионной имплантации являются: возможность получать практически любые сочетания материа-

лов в поверхностном нанослое; независимость от пределов растворимости компонентов в твердой фазе (т.е. можно получать такие сплавы, которые невозможны в обычных условиях из-за термодинамических ограничений); низкие температуры модифицируемого материала и отсутствие заметных изменений размеров, структуры и свойств основного материала; нет явной границы раздела; отсутствие проблемы адгезии; контролируемость глубины обработки; хорошая воспроизводимость и стабильность процесса; высокая чистота процесса в вакууме, возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать сложные поверхностные наноструктуры; возможность одновременной или последовательной имплантации ионов различных материалов.

К недостаткам метода относятся: возможность обработки поверхностей материалов только в зоне прямого действия ионного луча; малая глубина проникновения ионов в материал (особенно при низких энергиях); протекание процессов распыления поверхности; высокая стоимость и сложность оборудования и обработки; сложность, недостаточная изученность и трудность контролирования всего комплекса протекающих при ионной имплантации процессов.

К технологиям, основанным на химических процессах относятся химическое осаждение из паровой фазы, осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда. Данная группа методов основана на осаждении пленок на поверхность нагретых деталей из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии. Осаждение, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций восстановления, пиролиза и др.

В ряде случаев могут использоваться реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Наиболее часто в качестве таких соединений используют карбонилы, галогены, металлоорганические соединения. Например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с образованием соединения

галогенов с водородом, а карбонилы с помощью реакции пиролиза разлагают на металл и окись углерода.

Наиболее оптимальное протекание химических реакций происходит чаще всего при температурах 500...1500 °С. Поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур, что обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также оптимальное протекание процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию. Образование покрытия происходит путем последовательного наслаения осаждающегося материала.

Метод можно использовать для нанесения покрытия на внутренние поверхности трубок и отверстий. Кроме металлических пленок можно получать также пленки из бора, боридов, углерода, карбидов, нитридов, оксидов, кремния и силицидов. Основным недостатком CVD-метода является необходимость нагрева деталей до высоких температур. С одной стороны это оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, а с другой вызывает дополнительные проблемы в случае необходимости получения наноструктурного состояния самого покрытия.

4.3. НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Появились новые процессы обработки давлением, основной целью которых является накопление деформации в заготовках, а не изменение их формы. Эти процессы получили термин Интенсивная Пластическая Деформация (ИПД). Поскольку форма заготовки после ИПД практически совпадает с исходной, то имеется возможность многократной обработки заготовок для накопления в них достаточной деформации. Получаемый размер зерен и характер формирующейся структуры зависят от применяемого метода интенсивной пластической деформации (ИПД), режимов обработки, фазового состава и исходной микроструктуры материала. Физические основы использования теории больших пластических деформаций для объяснения

структурной эволюции при формировании субмикроструктурных и наноструктур были описаны в работах В. В. Рыбина, Р. З. Валиева, С. В. Добаткина и др. Ниже будут приведены примеры типичных субмикроструктурных и наноструктур, полученных методами ИПД и обсуждены способы получения минимального размера зерен в различных материалах и данные об эволюции структурообразования в процессе реализации интенсивных деформаций.

К настоящему времени наноструктуры с использованием различных методов ИПД получены в чистых металлах, многих сплавах и сталях, включая интерметаллиды, а также в некоторых полупроводниках и композитах.

4.3.1. Основные методы интенсивной пластической деформации

Процессы ИПД могут быть использованы в тех случаях, когда необходимо осуществить большую пластическую деформацию объемных заготовок без существенного изменения формы: при исследовании явлений, происходящих в материалах при больших деформациях; для получения СМК и НК материалов; для проработки материалов с литой структурой, уплотнения порошковых и пористых тел.

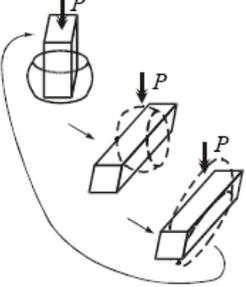
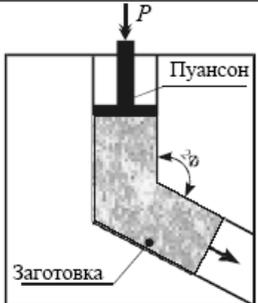
Для получения объемных СМК и НК материалов сейчас используют целый ряд процессов накопления деформации (табл. 4.1).

Все представленные в таблице процессы реализуют схему простого сдвига. В. М. Сегал с позиций задач структурообразования изложил результаты теоретического и экспериментального исследования технологических схем обработки металлов простым сдвигом и процессов пластического формоизменения с наложением дополнительной сдвиговой деформации.

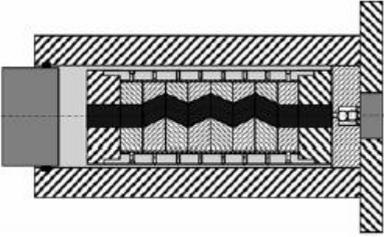
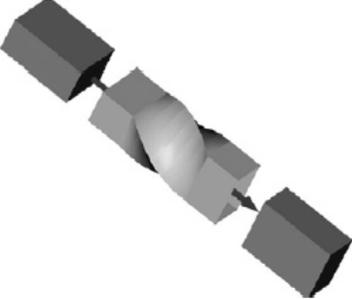
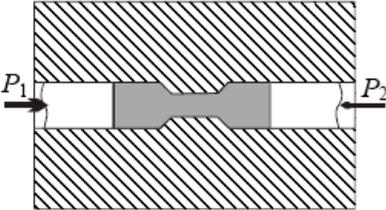
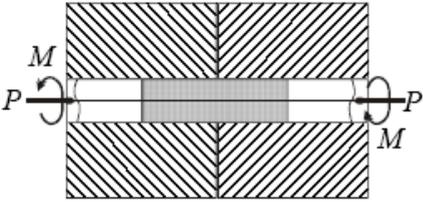
Сдвиг является основным механизмом пластической деформации. Поэтому однородность напряженного и деформированного состояния можно обеспечить, если направления и интенсивность сдвига совпадают по всему деформированному объему.

Таблица 4.1

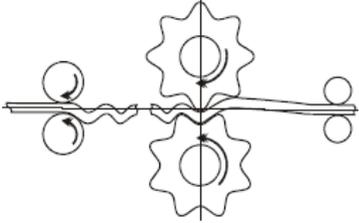
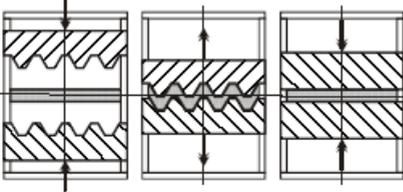
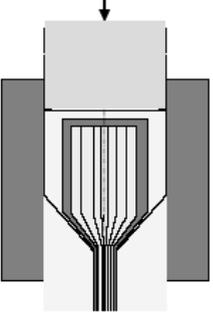
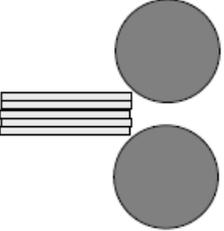
Процессы накопления деформации, используемые для
обработки объемных заготовок

| Схема | название (аббревиатура) | |
|---|--|--|
| | русское | английское |
| 1 | 2 | 3 |
|  | Кручение под высоким давлением (КВД) | High Pressure Torsion (HPT) |
|  | Всесторонняя ковка (ВК) | 3D forging |
|  | Равноканальное угловое прессование (РКУ-прессование) | Equal Channel Angular Extrusion (ECAE) |

Продолжение табл. 4.1

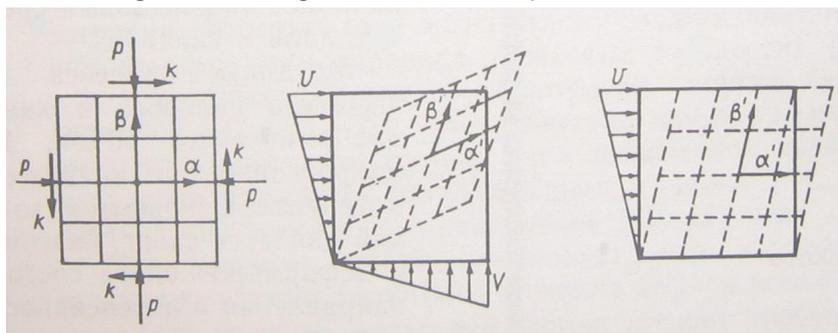
| | | |
|---|---|--|
|  | <p>Равноканальная многоугловая экс- трузия (РКМУЭ)</p> | <p>Equal Channel Multiangular Extrusion (ECMAE)</p> |
|  | <p>Винтовая экс- трузия (ВЭ)</p> | <p>Twist Extrusion (TE)</p> |
|  | <p>Песочные часы (ПЧ)</p> | <p>Sandglass (SG)</p> |
|  | <p>Кручение в со- ставном контей- нере под давлени- ем (КСКД)</p> | <p>Torsion in a compound con- tainer under pressure (TCCP)</p> |

Окончание табл. 4.1

| | | |
|---|---|---|
|  | <p>Повторяющееся рифление – вы- прямление (ПРВ)</p> | <p>Repetitive cor- rugation and straightening (RCS)</p> |
|  | <p>Принудительное рифление прессо- ванием (ПРП)</p> | <p>Constrained Groove Press- ing (CGP)</p> |
|  | <p>Пакетная гидро- экструзия (ПГ)</p> | <p>Bale Hydro ex- trusion (BH)</p> |
|  | <p>Пакетная прокатка (ПП)</p> | <p>Accumulative Roll Bonding (ARB)</p> |

Сдвиг является основным механизмом пластической деформации. Поэтому однородность напряженного и деформированного состояния можно обеспечить, если направления и интенсивность сдвига совпадают по всему деформированному объему.

При плоской деформации напряженное состояние изображается в виде поля линий скольжения, образованного траекториями главных касательных напряжений в плоскости течения деформируемого объема. При этом однородному напряженному состоянию соответствует поле линий скольжения, образованное двумя ортогональными семействами α -, β -параллельных прямых, которое обеспечивается воздействием равномерного гидростатического давления p и уравновешенной системы максимальных касательных напряжений $\tau_{\max} = k$ (k - пластическая постоянная материала) на границах прямоугольных областей конечных размеров (рис. 4.1, а). Соответствующее кинематическое состояние может привести к схемам чистого (рис. 4.1, б) или простого (рис. 4.1, в) сдвига. В случае чистого сдвига деформация сопровождается непрерывным поворотом фиксированных материальных направлений α' , β' (например кристаллографических) относительно направлений макроскопических α -, β -линий скольжения.



а)

б)

в)

Рис. 4.1. Схема однородного напряженного состояния (а), соответствующие ему кинематические состояния чистого (б) и простого сдвига (в)

При простом сдвиге одно из кристаллографических направлений α' остается параллельным направлению макроскопических α -линий скольжения. Из анализа механики простого сдвига вытекает ряд его характерных особенностей.

Схема простого сдвига обеспечивает возможность многократного циклического деформирования путем изменения направления действия касательных напряжений на границах деформируемого объема после очередного цикла обработки. Это позволяет достигать сколь угодно больших значений интенсивности накопленных деформаций, причем на каждом цикле деформирования можно обеспечить заданную величину сдвига.

Важная особенность простого сдвига – неизменность в процессе деформирования сечения, перпендикулярного плоскости течения. Это позволяет пластически деформировать изделия больших поперечных сечений.

Еще одна особенность простого сдвига – направленность пространственного развития деформации, определяемая одной системой линий скольжения. В результате существует возможность управления процессами структурообразования и получения материалов с требуемой анизотропией свойств.

Таким образом, простой сдвиг можно считать оптимальной схемой пластического структурообразования.

Для осуществления больших пластических деформаций можно использовать и традиционные процессы обработки давлением: прокатку, волочение, прессование и др. В табл. 4.2 представлены сравнительные характеристики деформационных методов интенсивной холодной деформации.

Таблица 4.2

Виды интенсивной холодной деформации и формируемой при их применении микроструктуры

| Факторы | Виды (методы) | Результат воздействия на структуру* | |
|---|--|-------------------------------------|---------|
| Степень интенсивной деформации | Прокатка, $e \sim 6 \div 8$ Волочение, $e \sim 6 \div 8$ Гидроэкструзия ≥ 2 | МФ МФ МФ | |
| | КВД, ≥ 3 оборотов РКУ-прессование, ≥ 4 проходов Шаровой размол | СМК, НК СМК, НК СМК, НК | |
| Скорость деформации, $\dot{\epsilon}$, c^{-1} | $\dot{\epsilon} \sim 10^{-2} \div 10^2$ c^{-1} | КВД | СМК, НК |
| | | Прокатка | МФ |
| | $\dot{\epsilon} \sim 10^{-4} \text{c}^{-1}$ | РКУ-прессование | СМК, НК |
| | | Магнитоимпульсная | МФ |
| Гидростатическое давление | (1,5 \div 2) ГПа (РКУ-прессование) | СМК, НК | |
| | (2 \div 6) ГПа (гидроэкструзия) | МФ | |
| | (3 \div 7) ГПа (КВД) | СМК, НК | |

* МФ, СМК, НК – образование малоугловых фрагментов, субмикросталлических или нанокристаллических зерен.

Рассмотрим основные требования к методам интенсивной пластической деформации, которые следует учитывать при создании наноструктур в объемных образцах и заготовках. Во-первых, для получения ультрамелкозернистых структур, необходимо обеспечить формирование большеугловых границ зерен, поскольку именно в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов. Во-вторых, надо обеспечить получение однородности наноструктурного состояния по всему объему образца для обеспечения стабильно-

сти свойств полученных заготовок (деталей). Эти требования не могут быть реализованы путем использования традиционных методов обработки металлов давлением, таких как обычная прокатка, вытяжка или экструзия.

Для формирования наноструктур в объемных образцах чаще всего используют специальные схемы деформирования, позволяющие достичь больших деформаций материалов при относительно низких температурах, а также определяют оптимальные режимы обработки. К настоящему времени большинство результатов получено с использованием двух методов ИПД – кручения под высоким давлением и РКУ-прессования и др.

В последние годы появились сведения об использовании нетрадиционных методов прокатки для получения подобных структур в некоторых сталях и сплавах.

Деформация кручением под высоким давлением

Принципиально важным моментом явились доказательства формирования наноструктур с неравновесными большеугловыми границами зерен при использовании интенсивной деформации кручением, что позволило рассматривать этот метод как новый способ получения наноструктурных материалов.

Рассмотрим механические аспекты интенсивной деформации кручением. При деформации кручением под высоким давлением (рис. 4.2) полученные образцы имеют форму дисков.

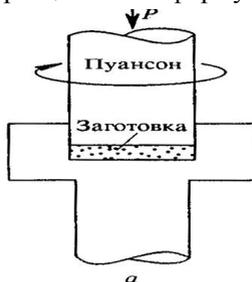


Рис. 4.2. Деформация кручением под высоким давлением

При этом образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением ГПа. Нижний боек вращается и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объем материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия внешних слоев образца. В результате деформируемый образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается.

Для расчета степени деформации при реализации схемы кручения под высоким давлением применяются различные соотношения. Так, в работе для расчета истинной логарифмической степени деформации использовали формулу

$$\varepsilon = (\vartheta r / l) , \quad (4.1)$$

где ϑ - угол вращения в радианах, r – радиус, l - толщина диска соответственно.

Данная формула аналогична соотношению, используемому при расчетах истинной степени деформации образцов, подвергнутых растяжению. Однако если в случае растяжения эта формула имеет физическое обоснование, то оно отсутствует в случае кручения. В частности, согласно этому соотношению, при кручении под давлением логарифмическая степень деформации по периметру типичных образцов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм составляет 6, а по периметру образцов диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм – 7. В то же время в центре этих образцов она равна нулю. Между тем, как показывают результаты многочисленных исследований, в ходе реализации данной схемы ИПД в центральной части образцов после нескольких оборотов структура также измельчается и является обычно однородной по радиусу образцов. Это подтверждается и результатами обнаружения близких значений микротвердости в различных точках как в центре, так и на периферии деформированных образцов.

Большие степени деформации образцов при кручении под высоким давлением достигаются путем сдвиговой деформации в результа-

те изменения угла поворота нижнего бойка. В связи с этим при расчете степени деформации в данном методе часто также используют формулу, применяемую в случае обычного деформирования кручением для расчета степени сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца в форме диска.

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{l} . \quad (4.2)$$

Здесь N – число оборотов, а l – толщина образца. Для сопоставления степени сдвиговой деформации при кручении со степенью деформации при других схемах деформирования первую обычно преобразовывают в так называемую эквивалентную деформацию $\varepsilon_{\text{экв}}$. Согласно критерию Мизеса:

$$\varepsilon_{\text{экв}} = \gamma\sqrt{3} \quad (4.3)$$

Относительно уравнения (4.3) справедливы два замечания:

1) расчеты с помощью данного уравнения приводят к выводу о том, что величина деформации должна изменяться линейно от нуля в центре образца до максимального значения на концах его диаметра, однако на самом деле это, как отмечалось выше, экспериментально часто не наблюдается;

2) в процессе деформации исходная толщина образца под воздействием высокого сжимающего давления уменьшается примерно в 2 раза, поэтому использование, как это обычно делается, в качестве l исходной толщины образца занижает рассчитанные значения величины деформации по сравнению с истинными значениями.

Оба этих замечания свидетельствуют, что величины деформации, рассчитанные с помощью указанных выше уравнений, лишь примерно равны реальным степеням деформации. Более того, формирование наноструктуры при ИПД происходит под действием не толь-

ко внешних, но и внутренних напряжений. Вместе с тем, между величиной последних и истинными деформациями нет жесткой связи. Подтверждением этого является формирование обычно однородной структуры по диаметру образцов, подвергнутых ИПД кручением, хотя в соответствии с выражениями (4.2) и (4.3) в центре образцов не должно происходить существенного измельчения микроструктуры. В связи с этим при исследовании процессов эволюции микроструктуры в ходе ИПД кручением часто более правильно рассматривать число оборотов, а не величину деформации, рассчитанную с помощью аналитических выражений. Это положение становится особенно важным при обработке труднодеформируемых или хрупких материалов, где возможно проскальзывание между бойками и образцом или растрескивание последнего. Для их устранения необходимо повышение приложенного давления, но это создает дополнительные технологические трудности в подборе прочного материала бойков, оптимизации конструкции оснастки.

Полученные ИПД кручением образцы имеют форму обычных дисков размером от 10 до 20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм. Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформирования на пол-оборота, но для создания однородной наноструктуры требуется, как правило, деформация в несколько оборотов.

Недавние исследования показали также, что ИПД кручением может быть успешно использована не только для измельчения структуры, но и как метод консолидации порошков. При этом обнаружено, что высокие давления, равные нескольким ГПа, при деформации кручением при комнатной температуре могут обеспечивать достаточно высокую плотность, близкую к 100 %, в получаемых наноструктурных образцах в форме дисков. При этом для получения таких образцов консолидацией ИПД кручением могут использоваться не только обычные порошки, но также и порошки, подвергнутые обработке в шаровой мельнице.

В качестве иллюстрации может быть приведен пример компактирования ИПД кручением полученного в шаровой мельнице наноструктурного порошка Ni. Проведенные исследования показали, что плотность полученных образцов близка к 95 % от теоретической плотности массивного крупнокристаллического Ni. При этом в образцах отсутствовала видимая в просвечивающем электронном микроскопе пористость и был очень малый средний размер зерен, равный примерно 17 нм, а, следовательно, границы зерен занимали относительно большой объем. Авторы предполагают, что данные образцы демонстрируют снижение теоретической плотности в связи с тем, что границы зерен в материалах с очень малым размером зерен и сильными искажениями кристаллической решетки обладают пониженной атомной плотностью.

Примечательным является также тот факт, что микротвердость образцов Ni, полученных методом консолидации ИПД, составила $8,60 \pm 0,17$ ГПа. Данное значение является самым высоким значением микротвердости, упоминавшимся в литературе для нанокристаллического Ni.

Всесторонняя ковка

Еще одним способом формирования наноструктур в массивных образцах является всесторонняя ковка, предложенная Г. А. Салищевым с соавторами. Процесс всестороннейковки обычно сопровождается динамической рекристаллизацией.

Схема всестороннейковки (рис. 4.3) основана на использовании многократного повторения операций свободнойковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия.

Однородность деформации в данной технологической схеме по сравнению с РКУ-прессованием или кручением ниже. Однако данный способ позволяет получать наноструктурное состояние в достаточно хрупких материалах, поскольку обработку начинают с повышенных температур и обеспечиваются небольшие удельные нагрузки на инструмент. Например, выбор соответствующих температурно-

скоростных условий деформации позволил добиться получения очень мелких зерен размером около 100 нм.

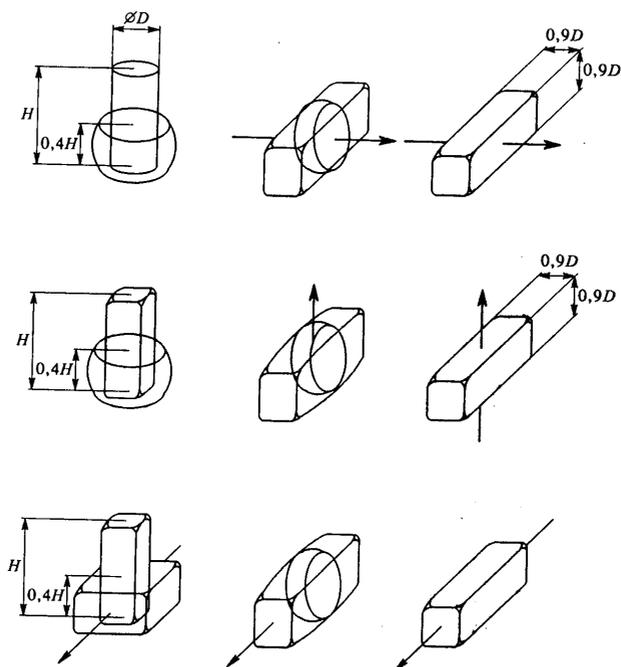


Рис. 4.3. Технологическая схема ИПД ковкой

Метод ИПД всесторонней ковкой был использован для измельчения структуры в ряде сплавов, в том числе в чистом Ti, в Ti сплавах ВТ8, ВТ30, Ti-6%Al-32%Mo, в Mg сплаве Mg-6%Zr, в высокопрочных высоколегированных Ni сплавах и др. Обычно данный подход реализуется при температурах пластической деформации в интервале $(0,3-0,6) T_{пл}$.

Таким образом, к настоящему времени методы ИПД получили активное развитие как способы, предназначенные для получения наноструктур в массивных образцах из различных металлов и сплавов. Тем не менее, вопрос о получении массивных заготовок большо-

го размера и более однородных по микроструктуре остается весьма актуальным. Актуальны также проблемы разработки новых технологически более эффективных схем ИПД, совершенствования оснастки и расширения номенклатуры материалов, в которых можно сформировать наноструктурное состояние.

Пакетная прокатка в режимах термомеханической обработки

Вышеописанные методы, основанные на реализации интенсивной пластической деформации, достаточно хорошо изучены к настоящему времени применительно к различным материалам, однако нашли ограниченное применение как финишная операция по ряду причин. Во-первых, для их осуществления требуются мощные прессы с дорогими матрицами. Во-вторых, производительность этих методов сравнительно небольшая и количество производимого материала ограничено. Эти методы представляются мало подходящими для практического применения, особенно для конструкционных материалов больших размеров, таких как лист и полоса.

В последние годы рядом авторов был предложен оригинальный метод интенсивного деформационного упрочнения типа многопроходной пакетной прокатки МПП, разновидностями которого являются способ, впервые предложенный японскими учеными Y.Saito и др. и используемого для производства различных материалов, в частности AL, AL+Mg сплавов, IF стали.

На рис. 4.4 схематически представлен процесс МПП. Исходная полоса с очищенной поверхностью аккуратно укладывается на другую полосу. Затем они деформируются при определенных температурах ниже температуры рекристаллизации, чтобы получить субструктуру и субмикроструктурную структуру, наведенную деформацией в режимах интенсивной деформации, и предотвратить рекристаллизацию. После этого полученную полосу разрезают пополам по длине. Полученные половинки снова накладывают друг на друга и вновь прокатывают. Подобная процедура повторяется снова столько

раз, сколько необходимо. Процесс необходимо проводить при высоких температурах, но ниже температуры рекристаллизации.

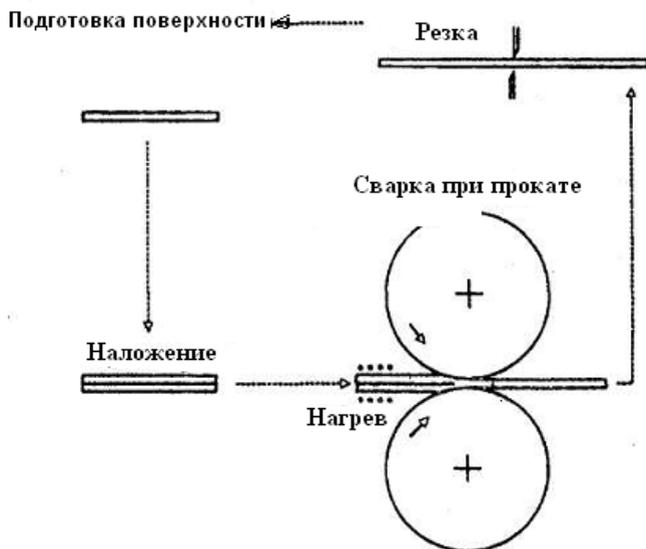


Рис. 4.4. Схематическое изображение многоэтапной пакетной прокатки (МПП)

Для получения ультрамелкозернистой структуры в листе из малоуглеродистой низколегированной стали была осуществлена аккумуляруемая прокатка (разновидность многопроходной пакетной прокатки – МПП). Применение данного метода по данным ряда исследований позволило получить ультрамелкую, вплоть до нанокристаллической структуру на алюминиевых, медных сплавах, а также сверхмалоуглеродистой стали типа IF.

В наших работах по исследованию влияния данного метода на структуру и механические свойства низкоуглеродистой и ультранизкоуглеродистой малолегированной стали в качестве исходного материала при проведении исследований использовали заготовку из стали марок 09Г2С и 001ЮТ промышленной выплавки производства ОАО «Северсталь».

Пакетную прокатку образцов проводили на лабораторном одно-клетьевом двухвалковом прокатном стане с диаметром валков 210 мм при скорости прокатки 0,3 м/с.

В первом случае прокатку осуществляли по следующей схеме:

Два исходных образца, толщиной 1 мм каждый, складывали в 2-х слойный пакет, который нагревали при 600 °С в течение 5 мин и далее прокатывали с обжатием $\epsilon \cong 0,7$ ($\epsilon = 50\%$). Прокатанную полосу разрезали пополам, затем складывали новый пакет, состоящий уже из 4 слоев. Полученный пакет вновь нагревали при 600 °С и вновь прокатывали с тем же – 50 %-ным обжатием. Далее вышеописанную процедуру повторяли до 5 проходов. В результате была получена полоса, продеформированная с суммарной степенью деформации $\epsilon \cong 3,5$, состоящая из 32 слоев, сваренных между собой за счет деформации. Прокатку осуществляли при температурах теплой деформации (ниже порога рекристаллизации) для улучшения свариваемости и снижения усилия прокатки.

Установлено, что на первой стадии по мере увеличения количества слоев (от 2 до 4) происходит резкое возрастание давления прокатки. Дальнейшее возрастание числа слоев (от 4 до 8) приводит к постепенному увеличению, а с 4 прохода (16 слоев), происходит незначительное уменьшение давления прокатки. Структура образцов в исходном состоянии состоит из зерен со средним размером ~ 6 мкм. В результате экспериментов установили, что по мере увеличения числа проходов до 3-х происходит постепенное измельчение зерна до ~ 2,5 мкм, после 4-го прохода наблюдается небольшое увеличение размеров зерна до 3-3,5 мкм, а в заключительном – 5-м проходе имеет место дальнейшее измельчение зерна до 2-2,5 мкм. Следует отметить, что уже в результате прокатки за 1 проход зерна вытянуты вдоль направления прокатки. По мере увеличения числа проходов вытянутость зерен возрастает. Подобное поведение после данной обработки характерно практически для всех сплавов по данным различных исследователей. При этом в результате реализации прокатки за 5 прохо-

дов зерна измельчаются в 2,5-3 раза по сравнению с исходным состоянием и достигают, как было упомянуто, размера 2-2,5 мкм. Изменение давления прокатки хорошо коррелирует с изменением твердости. Однозначной зависимости вышеупомянутых характеристик от размера зерна не наблюдается, что можно объяснить протеканием сложных процессов эволюции в дислокационной субструктуре стали при различных режимах МПП.

Можно рассмотреть два метода многоэтапной пакетной прокатки (МПП), позволяющих получить лист с субмикроструктурной структурой в ультранизкоуглеродистой стали 001ЮТ (типа IF). Суть методов заключается в теплой прокатке при 500 и 600⁰С на первой стадии пакета, состоящего из трех листов в первом случае и из двух – во втором случае. Полученная полоса, как и в предыдущем случае, разрезается пополам по длине, половинки полос укладываются друг на друга и полученный многослойный пакет вновь прокатывают с обжатием 50 %. В результате такой прокатки полос с исходной толщиной 0,8 мм в первом случае и 3 мм – во втором случае из стали 01ЮТ с различным соотношением содержания углерода и микролегирующих добавок Ti и Nb произошло измельчение структуры полученной полосы толщиной 1,2 мм в первом случае и 3 мм – во втором случае от 25-30 мкм (в исходном состоянии) до 500 нм-3 мкм. При этом резко возросла прочность исследуемой стали (предел текучести вырос в 2-4 раза по сравнению с исходным - недеформированным состоянием (рис.4.5).

Одной из наиболее важных технологических характеристик низкоуглеродистой стали является ее способность к глубокой вытяжке, для оценки которой используют так называемый коэффициент нормальной пластической анизотропии (КНПА) или коэффициент Ланкфорда. Последним было показано, что лист, имеющий более высокий предел прочности в направлении, перпендикулярном плоскости листа, чем в его плоскости, лучше поддается вытяжке, чем изотропный материал.

Установлено, что в результате МПП с увеличением количества проходов в пакете КНПА растет. При этом следует отметить, что в среднем КНПА несколько уменьшается (на 20-25 %) по сравнению с отожженным после холодной прокатки состоянием (существующая технология), однако остается в допустимых пределах, но существенно (в 1,5-1,7 раза) возрастает по сравнению с горячекатаным состоянием.

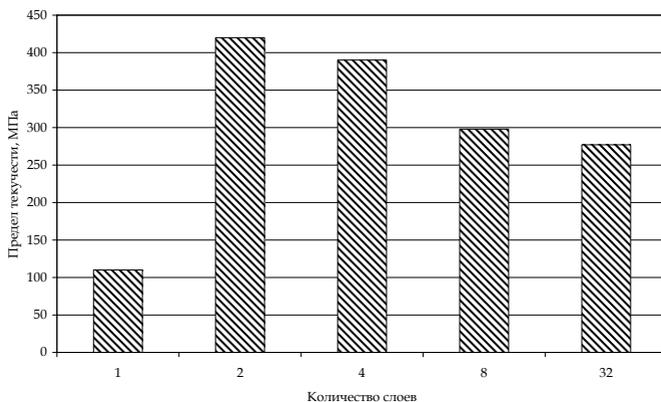


Рис. 4.5. Зависимость предела текучести стали 001ЮТ от количества слоев в пакете

Исследования зарубежных ученых, проведенные по подобной технологии на различных металлических материалах, включая стали, свидетельствуют о достижении размеров зерен от 80 до 300 нм, т.е. получении как субмикроструктурного, так и наноструктурного состояния. Следует заметить, что все эксперименты до настоящего времени были выполнены в лабораторных условиях, что позволило создать научные основы изготовления ультрамелкозернистого листа данным способом. Следующим этапом разработки данного процесса следует считать создание технологических основ применительно к промышленному оборудованию.

РКУ-прессование как метод получения объемных СМК и НК материалов

К настоящему моменту из всех способов, представленных в табл. 4.1, широкое распространение получили только два: кручение под высоким давлением (наковальни Бриджмена) и РКУ-прессование. Существенным недостатком первого способа является то, что образцы, полученные ИПД кручением, имеют форму дисков с максимальным размером 10-20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм. Этот факт сужает область применения метода и ограничивается только научными исследованиями в области больших сдвиговых деформаций. Принципиально иные возможности демонстрирует второй способ. Получив широкую известность, РКУ-прессование вызвал значительный интерес в кругах специалистов. Однако основная активность все еще сосредоточена в области исследований. В то же время технологическое развитие процесса способствует его коммерциализации и внедрению в промышленность.

Как способ обработки материалов процесс РКУ-прессования был предложен В.М. Сегалом в 1972 г. Схема процесса представлена на рис. 4.6.

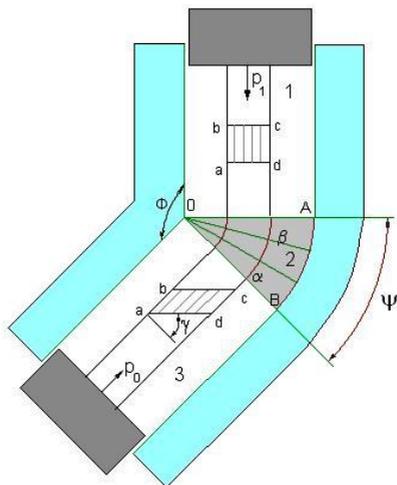


Рис. 4.6. Схема процесса РКУ-прессования

Идея процесса РКУ-прессования состоит в следующем. Образец прессуется через матрицу, содержащую два пересекающихся канала и имеющих одинаковое поперечное сечение. В результате деформируемый образец сохраняет свои геометрические размеры практически неизменными и существует возможность многократного повторения операции.

В начале 90-х годов Р. З. Валиевым с соавторами данный способ был развит и впервые применен как метод ИПД для получения структур с субмикроструктурным и нанометрическим размером зерен. В описанных экспериментах исходные заготовки с круглым или квадратным поперечным сечением вырезали из прутков длиной от 70 до 100 мм. Диаметр поперечного сечения или его диагональ, как правило, не превышали 20 мм.

При реализации РКУ-прессования заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90°. При необходимости в случае труднодеформируемых материалов деформация осуществляется при повышенных температурах.

Когда внешний угол $\varphi = 0^\circ$, а внутренний угол φ произволен (рис. 4.7), приращение степени деформации $\Delta\varepsilon_i$ при сдвиге в ходе каждого прохода через каналы может быть рассчитано с использованием выражения

$$\frac{P}{Y} = \Delta\varepsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \operatorname{ctg}(\varphi | 2) , \quad (4.4)$$

где P – приложенное давление, Y – напряжение течения деформируемого материала.

Поскольку при РКУ-прессовании заготовка продавливается через пересекающиеся каналы несколько раз, то общая степень деформации

$$\varepsilon_N = N\Delta\varepsilon_i , \quad (4.5)$$

где N – число проходов.

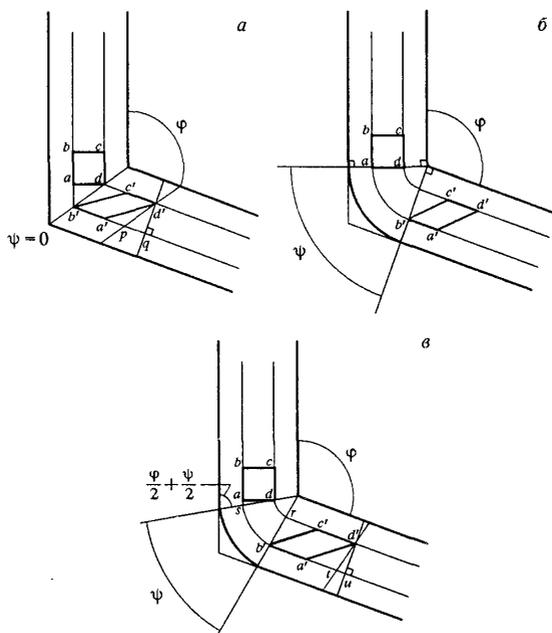


Рис. 4.7. Принципы РКУ-прессования: а - $\psi = 0^\circ$; б - $\psi = \pi - \varphi$;
 в - ψ лежит между $\psi = 0^\circ$ и $\psi = \pi - \varphi$

Более общее соотношение, позволяющее рассчитывать степень деформации образца при РКУ-прессовании за N проходов, имеет следующий вид:

$$\varepsilon_N = \frac{2ctg(\varphi/2 + \psi/2) + \psi \cos ec(\varphi/2 + \psi/2)}{\sqrt{3}} \quad (4.6)$$

Из последнего соотношения следует, что при наиболее часто используемых углах $\varphi = 90^\circ$ и $\psi = 20^\circ$ каждый проход соответствует добавочной степени деформации, примерно равной 1.

Для оценки величины гидростатического давления при РКУ-прессовании авторами этой схемы деформирования была предложена формула. Среднее гидростатическое давление, определенное по этой формуле, составляет $\sim 1500-2000$ МПа. Порядок этой величины в очаге деформации можно оценить исходя из того, что материал после

многопроходного РКУ-прессования значительно упрочняется, но при этом не разрушается и при последующих проходах. Гидростатическое давление, обеспечивающее торможение развития несплошностей, составляет $P_c \sim \sigma_T \sim 10^{-3} K$ (где σ_T – предел текучести, K – модуль все-стороннего сжатия), а давление, подавляющее всякое зарождение несплошностей, составляет $P_0 \sim 10\sigma_T \sim 10^{-2} K$. Поэтому порядок давления в очаге деформации можно определить как $\sigma_T \leq p \leq 10\sigma_T$. Так например, для меди, упрочняемой при РКУ-прессовании до $\sigma_T \approx 500$ МПа, гидростатическое давление в очаге деформации должно быть в пределах $0,5 \div 5$ ГПа.

В процессе РКУ-прессования между каждым последующим проходом существует возможность поворота заготовки вокруг ее продольной оси; тем самым создается возможность осуществления различных маршрутов деформирования. Для изучения эволюции микроструктуры в процессе РКУ-прессования используются 4 маршрута (рис. 4.8). Маршрут А: заготовку не поворачивают в процессе деформирования; маршрут В_С: заготовку поворачивают между проходами по часовой стрелке на 90° ; маршрут В_А: заготовку поворачивают между проходами сначала на 90° по часовой стрелке, затем против часовой; маршрут С: заготовку поворачивают между проходами на 180° .

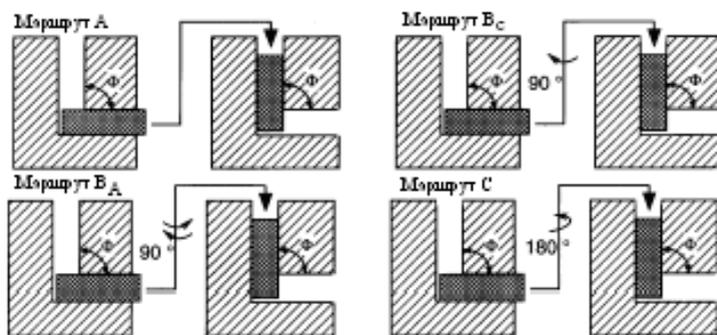


Рис. 4.8. Схемы маршрутов РКУ-прессования

Каждый из маршрутов определяет различные траектории в истории нагружения и соответствующие плоскости и направления сдвига на каждом переходе. Осуществление простого сдвига и выбор системы ориентировок являются необходимыми условиями для эффективного решения разнообразных задач структурообразования. Было выявлено влияние направления сдвига в зоне пересечения каналов на изменение главных осей деформаций в образце. Круглые (квадратные) ячейки, нанесенные на исходную заготовку, после однократного прессования преобразуются в эллипсы (параллелограммы), большие оси которых располагались под углом $22,5^{\circ}$ к продольной оси выходной части канала. В зависимости от маршрута дальнейшее изменение ячейки происходит по-разному. В случае деформации по маршруту А с каждым проходом большая ось эллиптической ячейки все более вытягивается, а малая, поперечная сужается. Это является причиной образования вытянутой металлографической текстуры, направленной под углом относительно оси заготовки. Прессование по маршруту С после каждого нечетного прохода вызывает трансформацию окружности в эллипс, а после каждого четного уже эллипс обратно переходит в окружность, поскольку плоскость сдвига остается прежней, а направление сдвига меняется на противоположное. Это также приводит к формированию субзерен с преимущественно вытянутой формой. Прессование по маршрутам В_А и В_С изменяет форму ячеек более сложным образом вследствие поворота плоскости сдвига на 120° относительно двух осей.

Также исследовалось влияние маршрутов деформирования и угла Φ на структурообразование в процессе РКУ-прессования (рис. 4.9). Показано, что взаимосвязь между текстурой деформации и плоскостью сдвига является ключевым фактором на пути к измельчению зерен.

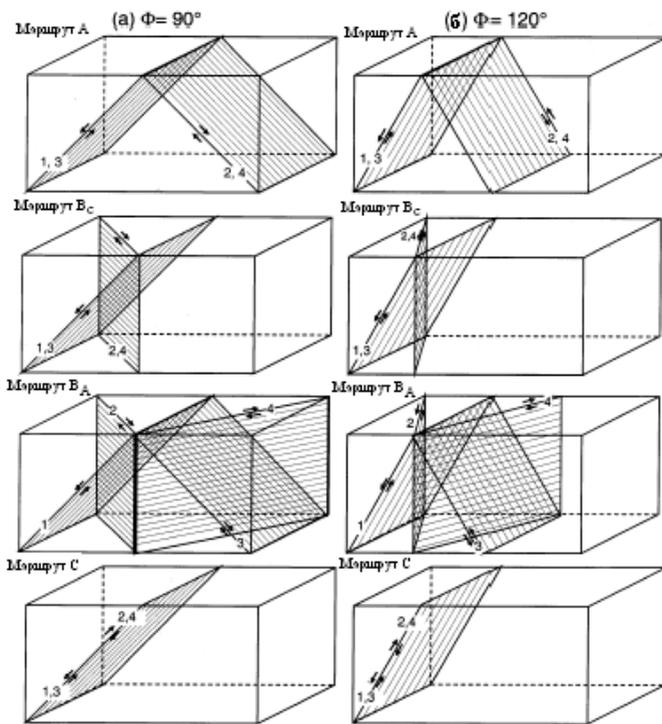


Рис. 4.9. Направление плоскостей сдвига для всех маршрутов РКУ-прессования при различных значениях угла Φ :
 а) – $\Phi=90^0$, б) – $\Phi=120^0$

Использование всех маршрутов приводит к быстрому росту пределов текучести и прочности обрабатываемого материала, которые уже после нескольких проходов достигают насыщения. Первые три цикла деформирования образцов Cu и Ni РКУ-прессованием приводят к росту усилия деформации. Далее наступает установившаяся стадия упрочнения, и усилие практически не изменяется.

Были получены данные по влиянию ориентировки образцов при многопроходном РКУ-прессовании на формируемые при этом структуры.

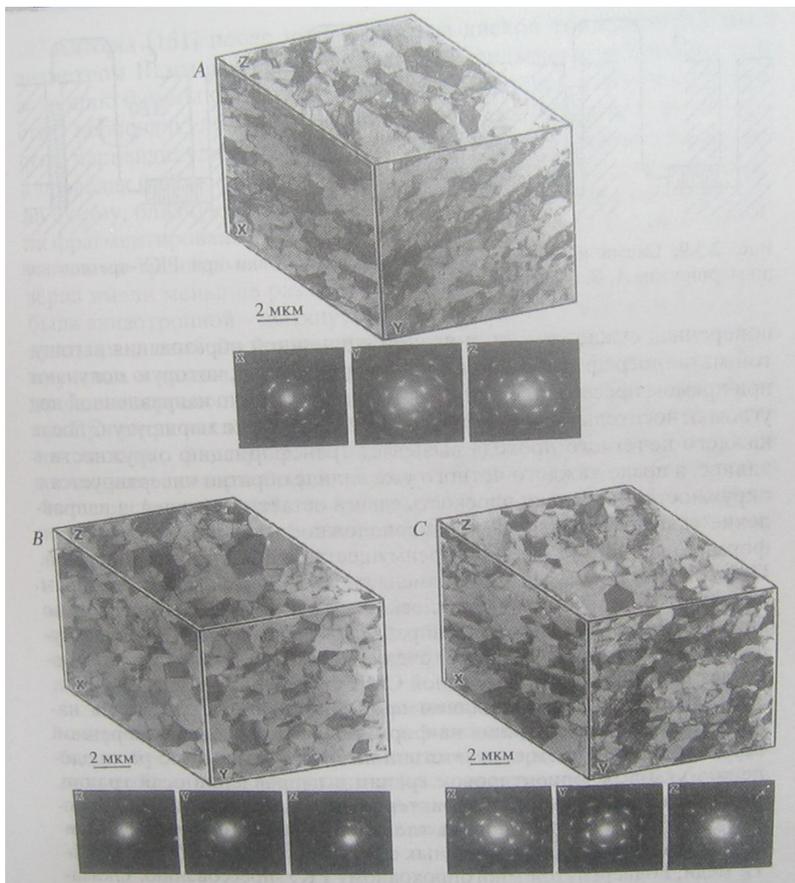


Рис. 4.10. Микроструктура и дифракционные картины чистого алюминия, полученные после четырех проходов РКУ-прессования по маршрутам А,В,С

В контейнере с ортогонально пересекающимися каналами квадратного сечения производили РКУ-прессование алюминиевых образцов за 4 прохода. При этом одну группу образцов, обозначенных как А, деформировали по маршруту А. Образцы другой группы В деформировали по маршруту В, а образцы третьей группы С – по маршру-

ту С. После РКУ-прессования в образцах групп А и С получали полосообразные структуры с преимущественно малоугловыми субзеренными фрагментами, а после прессования по маршруту В_с – преимущественно равноосные зерна с большеугловыми границами общего типа. На рис. 4.10 приведены микроструктуры и дифракционные картины чистого алюминия в зависимости от маршрута прессования.

Начиная с этого времени, РКУ-прессование становится объектом исследования у большого числа специалистов в области материаловедения. При этом развитие вычислительной техники позволило наряду с экспериментами проводить численное моделирование процесса методом конечного элемента (МКЭ).

Процесс РКУ-прессования при условии задания свойств обрабатываемого материала зависит от двух основных технологических факторов: геометрии канала и контактного трения. Оценка их совместного влияния на НДС металла в канале позволит получить ответы на следующие вопросы: какую форму приобретает заготовка в процессе обработки; какие места в канале наиболее нагружены; какова величина развиваемого усилия прессования; насколько однородно распределение деформаций в объеме заготовки; какой структурой и свойствами обладает обработанный материал. Эта информация позволит сформулировать рекомендации по проектированию формообразующего инструмента и выбору геометрических характеристик канала для реализации технологического процесса РКУ-прессования.

ГЛАВА 5. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Для исследования наноматериалов в принципе могут применяться практически те же методы, что и для исследования обычных кристаллических материалов. Однако у наноматериалов существует особая специфика, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов, а именно возможность исследовать участки поверхности образцов с размерами менее 100-200 нм. Таким образом, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа, применение которых позволяет учесть специфику наноматериалов. Ниже представлены основные из таких методов.

5.1. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

По сравнению со световыми микроскопами использование электронного луча с малой длиной волны позволяет существенно увеличить разрешающую способность.

В настоящее время используются несколько конструкций электронных микроскопов: просвечивающие, растровые (сканирующие), эмиссионные и отражательные. Наибольшее применение при исследованиях наноматериалов нашли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина - до 50 нм. В связи с этим стали иногда употреблять термин «просвечивающая электронная микроскопия вы-

сокого разрешения». По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки.

Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа показана на рис. 5.1. Он состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в вертикально расположенную колонну, в которой поддерживается вакуум 10^{-2} - 10^{-3} Па. Осветительная система микроскопа включает электронную пушку и двухлинзовый конденсатор. Электронная пушка состоит из катода (нагретая нить из W или LaB₆), эмитирующего электроны, фокусирующих электродов (на них подается большой отрицательный потенциал) и анода в виде пластинки с отверстием. Между катодом и анодом создается мощное электрическое поле с ускоряющим напряжением (в современных микроскопах 500-3500 кВ). С увеличением скорости происходит уменьшение длины волны ($\lambda=h/mv$, $\lambda=h(2meU)^{-1/2}$) и изменение массы электрона. С уменьшением длины волны возрастает разрешающая способность оптической системы просвечивающего электронного микроскопа. Рост ускоряющего напряжения также приводит к возрастанию проникающей способности электронов. На микроскопах с напряжением 1000 и более кВ возможно изучение образцов толщиной до 5-10 мкм. Проходя через отверстие анода пучок электронов попадает в конденсоры и корректор юстировки, где происходит окончательное наведение электронного луча на изучаемый образец. После прохождения объекта электроны рассеиваются. Их фокусировка и получение первичного изображения на экране осуществляется с помощью системы линз (объективной, промежуточной и т.п.).

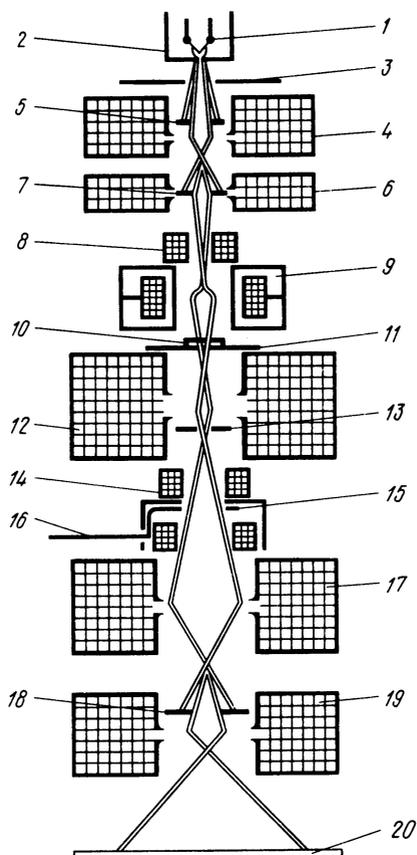


Рис. 5.1. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа:

- 1 - катод, 2 - фокусирующий электрод, 3 - анод, 4 - первый конденсор,
 5 - диафрагма первого конденсора, 6 - второй конденсор,
 7 - диафрагма второго конденсора, 8 - стигматор второго конденсора,
 9 - корректор юстировки, 10 - объект исследования, 11 - столик для
 объектов, 12 - объективная линза, 13 - апертурная диафрагма,
 14 - стигматор объективной линзы, 15 - секторная диафрагма,
 16 - стигматор промежуточной линзы, 17 - промежуточная линза,
 18 - диафрагма поля зрения, 19 - проекционная линза,
 20 - экран для наблюдения

Аппретурная диафрагма позволяет выбирать из всех электронов, прошедших через образец, либо только сильно рассеянные электроны, либо нерассеянные или слаборассеянные электроны. В первом случае на полученном изображении более светлыми будут выглядеть участки, соответствующие участкам образца с большей рассеивающей способностью (темнопольное изображение), а во втором – наоборот (светлопольное изображение). Фиксация изображения на ранее выпущенных микроскопах осуществлялась на фотопленку или фотопластинки. В современных микроскопах используются цифровые фото- и кинокамеры. Для уменьшения явления астигматизма, вызванного отклонениями в симметрии магнитного поля электромагнитных линз и нарушения геометрической формы полюсных наконечников. Для микродифракционных исследований в состав микроскопа включают подвижную селекторную диафрагму, которая в этом случае заменяет аппретурную.

Существует три разновидности метода просвечивающей электронной микроскопии: прямой, полупрямой и косвенный.

Прямой метод дает наиболее полную информацию о структуре объекта, которым служит тонкая металлическая пленка (фольга) прозрачная или полупрозрачная для электронов. Обычно фольги получают путем утонения массивных образцов. На последних стадиях процесса утонения наиболее часто применяют технологию электрохимической полировки. В ряде случаев фольги получают также путем физического напыления в вакууме на водорастворимые подложки (NaCl, KCl). При исследованиях по этому методу удается различать отдельные дислокации и их скопления. Иногда микроскопы снабжают специальными приставками. Например, при использовании приставки, позволяющей растягивать фольгу в колонне микроскопа, можно непосредственно наблюдать эволюцию дислокационной структуры при деформации. При исследовании этим методом можно проводить и микродифракционный анализ. В зависимости от состава материала в зоне изучения получают диаграммы в виде точек (монокристаллы,

или поликристаллы с зерном больше зоны исследования), сплошные или состоящие из отдельных рефлексов (очень мелкие кристаллики в зернах или несколько малых зерен). Расчет этих диаграмм аналогичен расчету рентгеновских дебаеграмм. С помощью микродифракционного анализа можно также определять ориентировки кристаллов и разориентировки зерен и субзерен. Просвечивающие электронные микроскопы с очень узким лучом позволяют по спектру энергетических потерь электронов, прошедших через изучаемый объект, проводить локальный химический анализ материала, в том числе анализ на легкие элементы (бор, углерод, кислород, азот).

Косвенный метод связан с исследованием не самого материала, а тонких реплик, получаемых с поверхности образца. В методическом плане он наиболее простой, так как изготовление фольг является сложным и достаточно длительным процессом. Изготовление реплик значительно проще. Его проводят либо путем напыления в вакууме на поверхность образца пленки углерода, кварца, титана или других веществ, которую можно потом отделить от образца, либо используют легко отделяемые оксидные пленки (например для меди), получаемые окислением поверхности. Еще более перспективно использование реплик в виде полимерных или лаковых пленок, наносимых в жидком виде на поверхность шлифа. Для косвенного метода не требуется дорогостоящие высоковольтные микроскопы. Однако косвенный метод значительно уступает в разрешении прямому. Разрешение лимитируется точностью самой реплики и достигает в лучшем случае (углеродные реплики) несколько нм. Кроме того возможно появление различных искажений и артефактов в процессе изготовления самой реплики. Поэтому этот метод применяется в настоящее время достаточно редко. Многие его задачи, в том числе фрактография, в значительной мере решаются теперь методами растровой электронной микроскопии.

Полупрямой метод иногда применяют при исследовании гетерофазных сплавов. В этом случае основную фазу (матрицу) изучают с

помощью реплик (косвенный метод), а частицы, извлеченные из матрицы в реплику, исследуют прямым методом, в том числе и с помощью микродифракции. При этом методе реплика перед отделением разрезается на мелкие квадратики, а затем образец протравливают по режиму, обеспечивающему растворение материала матрицы и сохранение частиц других фаз. Травление проводят до полного отделения пленки-реплики от основы. Особенно удобен метод при изучении мелкодисперсных фаз в матрице при малой объемной их доле. Отсутствие у реплики собственной структуры позволяет исследовать дифракционные картины от частиц. При прямом методе такие картины выявить и отделить от картины для матрицы очень сложно.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным (5-10 нм) лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5-1000 нм. При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы (рис. 5.2). Эти излучения можно регистрировать с применением различных приборов и датчиков. Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, каждой точке на поверхности образца ставится в соответствие точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1-2 мкм и диаметром существенно большим зоны падения электронного луча. Изображение поверх-

ности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом. Такой режим может быть полезен при изучении структуры на металлографических шлифах.

При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности (до 10 нм, а при использовании специальных катодов из гексаборида лантана – до 5 нм) с большой глубиной фокуса (при разрешении 10 нм она составляет 1 мкм). Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов. В ряде приборов вместо катода используют автоэмиссионные пушки, что позволяет получать очень узкие электронные лучи и доводить предельное разрешение до 0,5 нм. Следует отметить, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких. Недостатком метода РЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества, например углерода. Существуют и другие методы приспособления РЭМ к исследованию таких объектов.

Принципиальная схема растрового электронного микроскопа приведена на рис. 5.3. Эмитируемые катодом электроны ускоряются и формируются в электронный луч (зонд) с помощью системы диафрагм, линз, стигматоров и т.п. Отклоняющие катушки, соединенные с генератором, обеспечивают синхронную с электронно-лучевой трубкой развертку (сканирование) электронного зонда по изучаемому участку поверхности образца. Формирование яркости изображения осуществляется по сигналам от детекторов отраженных электронов,

вторичных электронов и рентгеновского излучения. Управление увеличением (от 20 до 10000) осуществляется специальным устройством путем изменения отношения амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу.

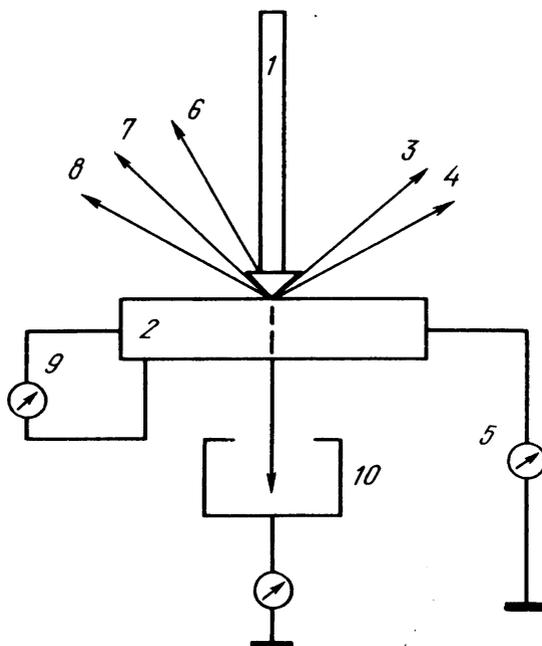


Рис. 5.2. Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом:

- 1 - электронный луч, 2 - изучаемый образец,
- 3 - отраженные электроны, 4 - вторичные электроны,
- 5 - ток от поглощенных электронов, 6 - катодолуминисценция,
- 7 - рентгеновское излучение, 8 - электроны, 9 - наведенный ток,
- 10 - электроны прошедшие через образец

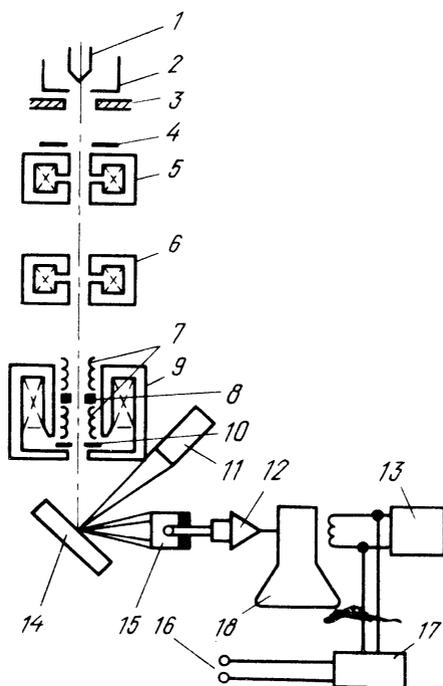


Рис. 5.3. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:

1 - катод, 2 - цилиндр Венельта, 3 - анод, 4,10 – ограничивающие диафрагмы, 5,6 - конденсорные линзы, 7 - отклоняющие катушки, 8 - стигматор, 9 - объективная линза, 11 - детектор рентгеновского излучения, 12 - усилитель, 13 - генератор развертки, 14 - изучаемый образец, 15 - детектор вторичных электронов, 16 - подача сигнала на отклоняющие катушки, 17 - управление увеличением, 18 - электронно-лучевая трубка

В связи с тем, что при облучении материала электронами возникает рентгеновское излучение в РЭМ широкое применение находит также метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Поэтому

почти для всех растровых электронных микроскопов предусмотрено конструктивное совмещение этих методов. Имеется возможность регистрировать спектры длин волн компонентов рентгеновского излучения и энергий рентгеновских квантов. Это обеспечивает проведение высокочувствительного (десятые – тысячные доли процента) качественного и количественного анализа химического состава поверхности изучаемого материала, в том числе в отдельно выбранной точке. Пространственное разрешение РСМА составляет до 200-500 нм и сильно зависит от качества подготовки поверхности образцов.

5.2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

К спектральным методам обычно относят методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами и фотонами (рис. 5.4). Таких методов в настоящее время известно несколько десятков. Однако не все из этих методов имеют преимущественное или особенное применение в области исследования наноматериалов. Так, например широко известный метод рентгеноспектрального микроанализа имеет при количественном анализе диаметр анализируемого участка на образце не лучше 1-2 мкм, а метод рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – даже 2-10 мм. В связи с этим ниже будет рассмотрен ряд методов, которые с одной стороны по своим возможностям представляют интерес именно для изучения наноматериалов, а с другой - являются наиболее иллюстративными и достаточно широко используемыми.

Электронная Оже-спектроскопия (AES)

Этот метод основан на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов. Эффект Оже назван по имени французского физика, открывшего его в 1925 г. Падающий электрон выбивает электрон внутренней оболочки атома. В результате возбуждения атомов на поверхности образца наблюдается эмиссия вторичных электронов. Малая доля из них (порядка 10⁻⁵) покидает образец в результате межарби-

тальных переходов без одновременного испускания фотонов (квантов рентгеновского излучения). Такие электроны называются Оже-электронами. Кинетическая энергия Оже-электрона определяется разницей энергий внутренней оболочки, с которой электрон был выбит, и энергией более высоколежащего энергетического уровня, откуда на образовавшуюся вакансию переходит электрон с выбросом Оже-электрона. По энергии Оже-электронов можно судить о свойствах атомов, которые их испустили.

Таким образом, анализ энергетических спектров Оже-электронов позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, а в ряде случаев также дает сведения о химических связях атомов в нем. Существует возможность определения всех элементов тяжелее гелия. В приборах реализующих электронную Оже-спектроскопию энергия электронов в падающем пучке составляет 0,1-3 кэВ. При этом исследуется состав поверхности на глубине 0,5-3,0 нм. Основной вклад в сигнал дают первые два-три слоя атомов. Разрешение по поверхности определяется диаметром первичного пучка электронов и составляет до 50 нм.

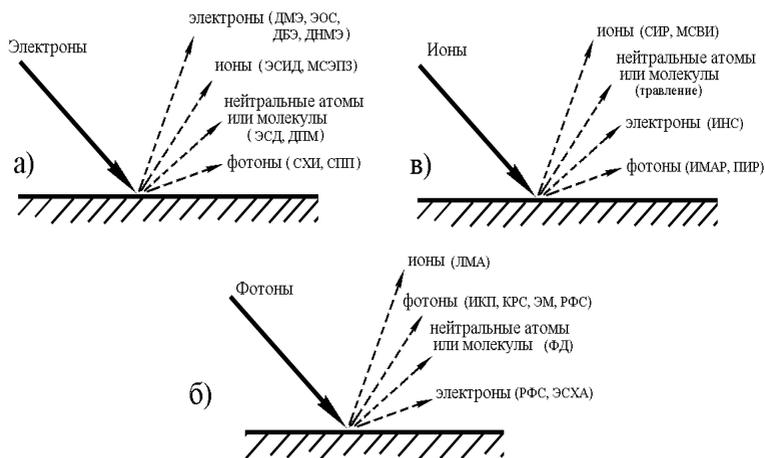


Рис. 5.4. Схема принципов работы спектральных методов

На рис. 5.4 представлена схема принципов работы спектральных методов: а) - методы, основанные на электронном облучении; б) - методы, основанные на облучении фотонами; в) - методы, основанные на ионном облучении. На рис. 5.4 обозначены: ЭОС – электронная Оже-спектроскопия, ДМЕ – дифракция медленных электронов, ДБЭ - дифракция быстрых электронов, ДНМЭ – дифракция неупругоотраженных медленных электронов, ЭСИД – электронно-стимулированная ионная десорбция, МСЭПЗ – масс-спектроскопия с электронным поверхностным зондом, ЭСД – электронно-стимулированная десорбция, ДПМ – десорбция поверхностных молекул, СХИ – спектроскопия характеристического излучения, СПП – спектроскопия пороговых потенциалов, ЛМА - лазерный микрозондовый анализ, ИКП – инфракрасное поглощение, КРС – комбинированное рассеяние света, ЭМ – эллипсометрия видимого света, ФД – фотодесорбция, РФЭС или ЭСХА – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИСР – спектрометрия ионного рассеяния, МСВИ – масс-спектроскопия вторичных ионов, ИНС – ионно-нейтрализационная спектроскопия, ИМАР – ионный микрозонд с анализом рентгеновских лучей, ПИР – рентгеновское излучение, создаваемое протонами.

Масс-спектроскопия вторичных ионов

При этом методе происходит распыление поверхности исследуемого материала пучком ионов с последующим анализом продуктов распыления, а именно выбитых вторичных ионов. Вторичные ионы несут информацию о химическом составе 2-3 поверхностных атомных слоев в зоне зонда и исследуются посредством масс-спектрометра. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять все химические элементы, включая водород и гелий. Разрешение по глубине составляет 1-10 нм, а по поверхности зависит от устройства формирования ионного пучка и может составлять от 3 мм до 500 нм, а при использовании специальных источников ионов и до 40 нм.

Лазерный микрозондовый анализ

Метод основан на использовании пучка импульсного лазерного излучения, под действием которого происходит испарение микрообъема материала из выбранной точки поверхности и его ионизация. Образующиеся ионы анализируются масс-спектрометром. Исследование материала проводят в вакууме. Длительность импульса излучения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра составляет 30 нс и менее. Диаметр пятна достигает порядка 100-500 нм. Благодаря относительно малой плотности энергии в пятне (10^8 - 10^{11} Вт/см²), невысокой начальной энергии испарившихся ионов (порядка 60 эВ) и малому рассеянию этой энергии обеспечивается высокая чувствительность анализа при весьма низких одержаниях элементов. Метод позволяет исследовать все виды материалов и анализировать как положительные, так и отрицательные ионы всех химических элементов, а также разрешать изотопы и идентифицировать органические радикалы. Недостатком метода является достаточно низкая точность определения количественного содержания элементов (для основных элементов погрешность до 10 %, а для элементов, присутствующих в очень малом количестве – до 30 %).

5.3. СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная группа методов является наиболее широко используемой в области наноматериалов и нанотехнологий. Основная идея всех методов данной группы заключается в использовании зонда – устройства считывания информации с поверхности исследуемого материала. В большинстве случаев в качестве рабочего тела зонда используется алмазная игла с радиусом при вершине порядка 10 нм. С помощью высокоточного позиционирующего (сканирующего) механизма зонд перемещают над поверхностью образца по трем координатам. Как правило, имеется два диапазона перемещения зонда: грубое перемещение с относительно низкой точностью и высокой скоростью и точное перемещение с достаточно низкой скоростью и высокой точно-

стью позиционирования до 0,1-1 нм. Большая точность позиционирования обеспечивается, как правило, по высоте. Сигнал от зонда обрабатывается с помощью компьютера и преобразуется в трехмерное изображение. Для обработки снимаемых сигналов, их фильтрации и корректировки используются специальные пакеты программ. Стоимость и размеры зондовых микроскопов, как правило, значительно ниже, чем электронных, а возможности вполне соизмеримы. Тем более что для ряда вариантов зондовой микроскопии наличие вакуума не требуется, материалы исследования могут быть самые разнообразные, в том числе изоляторы, полупроводники, биологические объекты. При этом исследования могут проводиться без существенного повреждения объекта и с достаточно простой подготовкой его поверхности (например только полировка отдельного участка).

Сканирующая туннельная микроскопия (STM)

В этом методе в качестве зонда используется электропроводящее острие (рис. 5.5). Между зондом и образцом создается электрическое напряжение порядка 01-10 В. В зазоре возникает туннельный ток величиной около 1-10 нА, который зависит от свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности материала. Этот ток регистрируется приборами. Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие туннельного эффекта, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой. Этой областью и является зазор величиной 2-10 Å между кончиком иглы и ближайшей точкой поверхности исследуемого материала. Энергия туннелирующих электронов составляет порядка 1 эВ. В современных приборах реализуют режим, при котором величина туннельного тока поддерживается постоянной за счет приборной реализации обратной связи, меняющей величину зазора (перемещением зонда по оси Z). В наиболее благоприятных условиях метод сканирующей туннельной микроскопии обеспечивает разрешение по плоскости (координаты x и y) до 1 Å, а по высоте (координата z) – до 0,01 Å. Имеется много вариантов модернизации и дополнения этого

метода. Так сканирующая туннельная спектроскопия основана на анализе вольтамперных характеристик в разных точках поверхности или получении изображений поверхности при разных напряжениях. В первом случае можно по величине второй производной туннельного тока определять тип атома, над которым остановилась игла, а во втором случае – определять параметры зонной структуры для полупроводников и сверхпроводников. Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких температур (до 50-100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования необязательны.

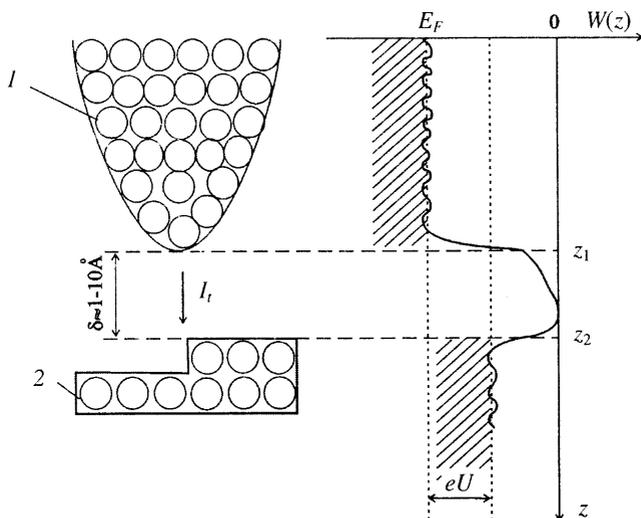


Рис. 5.5. Принципиальная схема действия сканирующего туннельного микроскопа:

1 - зонд, 2 - исследуемый образец, I_t – туннельный ток в зазоре величиной δ , E_F - уровень Ферми, U - напряжение, приложенное между зондом и образцом, W – энергия, e – заряд электрона, Z - ось координат по высоте

Атомно-силовая микроскопия (AFM)

В этом методе регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью. Игла располагается на конце консольной балочки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия (рис. 5.6). Эти силы в ряде вариантов метода могут быть Ван-дер-Ваальсовскими (молекулярными), электростатическими или магнитными. Балочка с иглой носит название кантилевера. Деформация кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в материале кантилевера при изгибе.

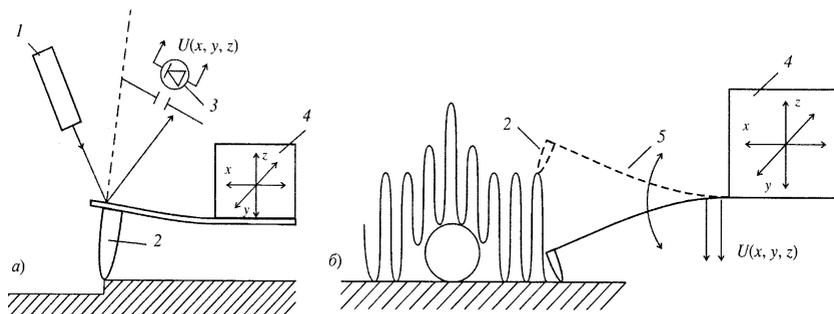


Рис. 5.6. Схемы двух мод метода атомно-силовой микроскопии:

- а) - контактная мода; б) - квазиконтактная мода: 1 - лазер, 2 - игла,
- 3 - система измерения прогиба или колебаний кантилевера,
- 4 - система регистрации усилий, действующих на иглу

Имеются две моды варианта метода атомно-силовой микроскопии. При *контактной моде* кончик иглы (алмазной, фуллеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем режиме непрерывно находится в контакте с исследуемой поверхностью. При простоте реализации этой моды имеется и недостаток – возможность повреждения исследуемого материала или иглы. При «*квазиконтакт-*

ном» или «неконтактном» режиме проводится измерение параметров собственных колебаний кантилевера (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением). Игла кантилевера находится в этом случае на некотором расстоянии от поверхности образца (10-500 Å) и взаимодействует с ней посредством относительно дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса.

В ряде современных приборов существует возможность измерения усилий трения иглы, снятия карт упругости изучаемых участков материала, электрического импеданса, проведения испытаний нанотвердости методом царапания, а при использовании полупроводниковых алмазных игл – емкость поверхности образца, проводимость приповерхностного слоя, определение концентрации примесей по величине изменения емкости. Разрешение по плоскости (координаты x и y) составляет порядка 1 нм, а по высоте (координата z) – до 0,1 нм. Узким местом метода является стойкость материала иглы. Однако для большинства исследуемых материалов твердости алмазной или фуллеритовой иглы вполне хватает.

Магнитосиловая зондовая микроскопия (MFM)

Данный метод фактически является разновидностью предыдущего. Отличие заключается в том, что кончик иглы кантилевера выполняется из магнитного материала или игла имеет ферромагнитное покрытие. При этом кантилевер становится чувствительным к магнитной структуре образца. Разрешение этого метода пока составляет порядка 10-50 нм. Использование магнитосиловой зондовой микроскопии особенно перспективно при исследованиях тонких пленок ферромагнетиков, например для целей электроники.

Сканирующая микроскопия ближней оптической зоны (SNOM)

В этом методе, иногда называемом ближнепольной оптической микроскопией, в качестве зонда используется световой волновод (стекловолокно), сужающийся на конце, обращенном к исследуемому образцу (рис. 5.7). При этом минимальный диаметр кончика световолокна должен быть меньше длины волны светового излучения.

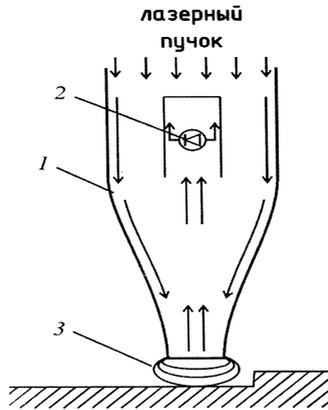


Рис. 5.7. Принципиальная схема метода сканирующей микроскопии ближней оптической зоны:
 1 – волновод, 2 - фотоприемник, 3 - световое поле открытого конца волновода (с диаметром меньше длины волны светового излучения)

В этих условиях световая волна не выходит из волновода на большое расстояние, а лишь слегка «выглядывает» из его кончика. На другом конце волновода располагаются лазер и чувствительный фотоприемник отраженного от свободного торца волновода света. С учетом малого расстояния между исследуемой поверхностью и кончиком зонда сигналом, используемым для построения трехмерного изображения поверхности, являются амплитуда и фаза отраженной световой волны. Метод позволяет достигать разрешения до 10 нм. В ряде приборов самого последнего поколения с использованием нанотехнологий лазер и фотоприемник стали располагать на кончике иглы атомно-силового микроскопа, что позволяет объединять возможности обоих методов.

ГЛАВА 6. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Широкое внедрение нанотехнологий в настоящее время обусловлено как потенциальными возможностями создания изделий с определенными служебными характеристиками, так и практическими областями применения (рис. 6.1).



Рис. 6.1. Основные области применения наноматериалов

Нанотехнологии – это методология создания «под заказ» материала любого типа, любого вида, для любого применения, при помощи направленного манипулирования атомами и молекулами. Когда говорится о развитии нанотехнологий вообще, речь идет о решении двух принципиально разных задач.

Одна задача состоит в развитии технологий атомно-молекулярного конструирования и дальнейшего создания этим путем макрообъемных материалов для самых разных областей народного хозяйства. Сегодня уже можно программировать создание таких материалов с помощью мощных компьютеров, имеется возможность просчитывать конфигурации, состоящие из миллиардов атомов, задавать заранее свойства вещества и технологии их создания на качественно новом уровне. Эта задача основана на модернизации существующих производств путем введения нанотехнологических решений, их дальнейшего совершенствования, уменьшения энергозатрат.

В обычных кристаллических материалах рост прочности сопровождается падением пластичности, в материалах нанометрового диапазона может наблюдаться иная зависимость. Благодаря увеличению поверхностей раздела зерен и интенсивным зернограницным процессам наноматериалы обладают не только высокой прочностью, но и значительной пластичностью.

Высокопрочное состояние с пределом прочности более 800 МПа было реализовано в наноструктурных алюминиевых сплавах, что позволяет получать характеристики прочности более высокие, чем у сталей.

Эти результаты показывают, что при переходе к наноструктурным материалам возможно достичь значений характеристик прочности и пластичности, значительно больших, чем у современных конструкционных материалов.

Нанотехнология должна принципиально изменить методы изготовления материалов и устройств. Возможность синтезировать наномасштабные элементы структуры с точно регулируемыми размерами и составом, а затем собирать такие элементы в более крупные структуры, обладающие уникальными свойствами и функциями, приведет к существенным изменениям во многих отраслях материаловедения и промышленности. Использование наноструктур позволит получать более легкие и прочные материалы с программируемыми характеристиками, снизить стоимость эксплуатации устройств благодаря повышению их качества, создать виды оборудования, основанные на новых принципах.

Эволюцию активности в наносфере можно представить следующей последовательностью:

нанонаука → наноматериалы → нанотехнологии → наноиндустрия

При этом нанонаука, т.е. наука о наносистемах и наноструктурах является наиболее фундаментальной частью этой цепочки, а наноматериалы в самом широком смысле включают любые материалы, функциональные и конструкционные свойства которых опреде-

ляются в первую очередь наноуровнем их структуры, т.е. ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Наноуровень существует у любого материала, но далеко не всегда именно этот уровень формирует важнейшие свойства материала. Примером могут служить клетки млекопитающих или коллоидные кристаллы, в формировании свойств которых решающую роль играет микро-, а не наноуровень организации материи.

Наиболее часто эпоху нанобума характеризуют термином «нанотехнологии», хотя и у него есть вполне определенная сфера использования, а именно, «нанотехнологии – это совокупность процессов, позволяющих создавать вещества, материалы, устройства и технические системы, функционирование которых определяется в первую очередь их наноструктурой». Объектами нанонауки химии традиционно считают коллоиды, полимерные молекулы, многообразные блок-сополимеры, в этом смысле нанонаука существует довольно давно. Но следует иметь ввиду, что современная нанонаука неразрывно связана с новейшими разработками в области инструментов для исследований, важнейшими из которых являются высокоразрешающая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия и др., возникшие сравнительно недавно.

Нанотехнологии имеют еще более короткую историю. Отличительной особенностью нанотехнологий является исключительно высокая наукоемкость и затратность, сложность пути от лабораторных исследований до выпуска коммерческих продуктов и в этом плане они похожи на технологии создания новых поколений лекарств.

Условно нанотехнологии можно разделить на две группы – эволюционные и революционные, из которых первые базируются на использовании уже существующих нанопродуктов (нанопорошки, углеродные нанотрубки, фуллерены и т.д.), а вторые – еще предстоит создать в результате фундаментальных исследований процессов самосборки и самоорганизации, следуя направлению «снизу вверх», предложенному Р. Фейнманом еще 50 лет назад, т. е. на 15 лет раньше,

чем в литературе появился сам термин «нанотехнология». К сожалению, по ряду объективных и субъективных причин, исследованиям, направленным, в конечном счете, на создание революционных нанотехнологий, пока уделяется недостаточное внимание.

6.1. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В РАЗВИТИИ МЕТАЛЛУРГИИ

Все основные отрасли промышленности – машиностроение, судостроение, автомобилестроение, сельское хозяйство и др., являются металлопотребляющими. Поэтому металлургия и материаловедение, создавая новые материалы и технологии, определяют прогрессивное поступательное развитие общества.

Современный подход требует применения дешевых, экологических и экономичных материалов, а также энергоэффективных технологий в различных отраслях промышленности. В связи с этим, несмотря на огромную номенклатуру уже разработанных и успешно применяющихся конструкционных материалов различного уровня прочности и легирования, наиболее востребованными являются низколегированные конструкционные стали, отличающиеся одновременным сочетанием высокой прочности, пластичности, вязкости и трещиностойкости.

Традиционные подходы, которые обычно используются в материаловедении, при создании подобного рода материалов не применимы: повышение прочностных характеристик, как правило, сопровождается снижением вязкости и трещиностойкости. В связи с этим при разработке новых экономичных и надежных сталей требуемые свойства материала обеспечиваются за счет управления формированием структуры. Так, например, в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», (Санкт-Петербург), разработана концепция создания новых конструкционных сталей повышенной эксплуатационной надежности, при производстве которых используются элементы нанотехнологий. Уже опробовано создание элементов наноструктуры в массивных промышленных металлургических заготовках, в которых за счет специальных

технологий удается последовательно измельчить структуру стали вплоть до наноуровня (до 200-500 нм).

Данное направление далеко не исчерпано, создаются все более мощные средства для интенсивной пластической деформации. В будущем это позволит полностью исключить использование дорогостоящих легирующих элементов и сопутствующие их получению вредные процессы и создавать продукты с уникальным уровнем потребительских свойств, недостижимых другими способами. Следующим шагом в этом направлении станут процессы управления кристаллизацией металла, прецизионного термического воздействия.

Однако на современном этапе металлургия требует огромных затрат энергоресурсов, добычи исходного сырья – угля, руды, использования дефицитных дорогостоящих легирующих элементов, предварительной их обработки и т.д. Производство сопровождается большим количеством вредных выбросов в атмосферу, водоемы, загрязняет почву. В производстве материалов в мире занято несколько десятков миллионов человек. Продолжительность жизни работающих на металлургических предприятиях, а также жителей близлежащих регионов составляет 60-80 % от средней продолжительности жизни. Добыча, переработка и производство черных и цветных металлов, включая весь технологический передел, относится к экологически опасным производствам. Все это сопряжено с большим вмешательством человека в облик нашей планеты, нарушает экологическую обстановку и приводит к деградации окружающей среды в целом, ухудшая условия обитания, а значит, и качество жизни, приводит к глобальному изменению климата.

В то же время, многие производимые материалы уже не отвечают возросшим требованиям из-за расширения районов эксплуатации конструкций в экстремальных условиях – в арктических регионах, на морском шельфе.

В связи с этим, новые направления развития металлургии становятся одним из решающих факторов для экономики страны в целом.

Развитие целого ряда новых технологий, включая нанотехнологии, должно изменить традиционную металлургию: добычу руды, производства кокса, доменную металлургию, конверторные процессы. В перспективе открывается возможность заменить неэкологичные металлургические процессы на новые методы получения материалов и изделий. Уже сегодня есть все основания полагать, что в перспективе удастся создать новые экологически безопасные способы производства материалов, исключая методы традиционной металлургии, на основе нанотехнологий: «сверху-вниз», основанных на принципах наноструктурирования, и «снизу-вверх» путем создания готовых изделий из отдельных элементов, например, методом скоростного изготовления трехмерных деталей сложной конфигурации и структуры с использованием порошков, спекаемых или сплавляемых пучком лазерного излучения, путем послойного селективного наращивания материала под управлением компьютера.

При этом новые прорывные подходы в материаловедении обеспечат человечество принципиально новыми продуктами, обладающими на порядки высшим качеством и создаваемыми в десятки раз меньшем числе работников, а новое производство будет экологически чистым.

Разработка и использование новых эффективных материалов позволит существенно снизить металлоемкость конструкций, повысить ресурс их работы и, как следствие, ограничить масштабы металлургического производства, а следовательно, улучшить экологическую обстановку на планете.

Таким образом, дальнейшее развитие науки о материалах дает возможность в обозримом будущем заменить классическую металлургию с учетом ее крупных проблем в экономическом, энергетическом, экологическом и социальном направлении на принципиально новые процессы. Эти процессы окажут существенное влияние как на глобальную экономику, так и на социальный облик общества.

6.2. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Наноструктурные объемные материалы отличаются большой прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна. Поэтому основное направление их использования в настоящее время связано с высокопрочными и износостойкими материалами.

Классы таких материалов и области применения весьма разнообразны. Одним из обширных классов являются композиты, армированные углеродными нановолокнами, фуллеренами, нанотрубками или иными модификациями углерода. Такие материалы могут рассматриваться как весьма перспективные для различных отраслей промышленности.

Введение астраленов (углеродных наночастиц фуллероидного типа) в полимерные матрицы конструкционных и антифрикционных углепластиков приводит, в первую очередь, к модификации и уплотнению межфазных границ связующее-наполнитель, что повышает эксплуатационные свойства этих композитов.

Еще одним, очень неожиданным и эффективным примером модифицированных астраленами материалов являются цементные бетоны. При введении астраленов в бетонные смеси происходит сразу несколько практически полезных процессов: направленная кристаллизация цементного камня, которая обусловлена особенностями гидратации цемента и добавок вблизи сильных полевых неоднородностей, вызванных присутствием астраленов, повышение подвижности бетонных смесей на стадии их приготовления и укладки и модификация и уплотнение межфазных границ минеральное вяжущее-наполнитель.

Совершенствование космической и авиационной техники в значительной степени обеспечивается широким применением изделий микро- и нанoeлектроники. Одним из основных условий их успешного использования является способность длительное время надежно функционировать в радиационных полях атмосферы и космического пространства.

Современные композиционные материалы нашли применение в первую очередь в авиационной и космической технике, для которых наиболее важным является снижение массы конструкций при одновременном повышении их прочности и жесткости.

Перспективность использования композиционных материалов в различных отраслях техники определяется широким спектром их самых различных свойств. Высокие прочность и удельная жесткость, малая чувствительность к концентраторам напряжений и высокое сопротивление усталостному разрушению, жаропрочность, износостойкость, электропроводность, а также электроизоляционные, антифрикционные, теплозащитные, эрозионностойкие, радиопрозрачные, радиопоглощающие, энергоемкие и другие свойства - таков далеко не полный перечень важнейших характеристик этих материалов.

Заданный уровень указанного комплекса механических, физических и других свойств формируется в процессе изготовления - конструирования материала непосредственно из компонентов. Вариацией числа, объемного соотношения компонентов и изменением структуры армирования можно в широких пределах целенаправленно изменять и регулировать свойства и создавать принципиально новые материалы с таким сочетанием характеристик, которое недостижимо в традиционных материалах.

Важной областью использования композиционных материалов также являются теплонагруженные детали газотурбинных двигателей для транспортных и энергетических установок. К наиболее теплонагруженным деталям газовых турбин относятся рабочие и сопловые лопатки турбины, так как они принимают на себя удар горячих газов, температура которых часто превышает температуру плавления современных жаропрочных сплавов. Наиболее жаропрочные стареющие никелевые сплавы могут работать при температуре только до 1050°C . Для них температура 1100°C составляет $0,8 T_{пл}$ и является, по-видимому, предельной, тогда как дисперсноупрочненные композици-

онные материалы при температуре 1200 °С способны длительно и эффективно противостоять значительным нагрузкам.

Традиционные высокопрочные сплавы, как правило, имеют низкую пластичность, высокую чувствительность к концентраторам напряжений и сравнительно малое сопротивление усталостному разрушению. Композиционные волокнистые материалы, обладая более высоким пределом прочности, чем высокопрочные сплавы, имеют, однако, меньшую чувствительность к концентраторам напряжений и большее сопротивление усталостному разрушению. Это объясняется тем, что у материалов различный механизм развития трещин. В традиционных изотропных высокопрочных сталях и сплавах развитие трещин идет прогрессирующим темпом, скорость трещинообразования возрастает по мере вовлечения в очаг образования трещины все больших элементов структуры - зерен, дендритов и пр.

Таким образом, в композиционной системе сочетаются два противоположных свойства, необходимых для конструкционных материалов - высокий предел прочности и достаточная вязкость разрушения. Высокая прочность достигается за счет использования хрупких высокопрочных волокон, а достаточная вязкость разрушения обусловлена пластичной матрицей и специфическим механизмом рассеяния энергии разрушения композиции. Кроме того, в композиционных материалах она увеличивается на 100-200 %. Это позволяет существенно снизить материалоемкость конструкций.

Из композиции с металлической матрицей наиболее перспективными считаются алюминий, магний и их сплавы, упрочненные волокнами бора и углерода.

В современных приборах, изготовляемых по микронной и субмикронной технологиям, возникла необходимость учитывать радиационные повреждения, связанные с ионизационными эффектами и структурными повреждениями изделий под действием отдельных высокоэнергетических частиц. Для различных изделий электронной техники оказались критичны случаи однократного выделения в их объе-

ме больших величин энергии, в результате чего возможно резкое ухудшение параметров или полная потеря работоспособности элементов изделий. К таким случаям приводят отдельные ионы, а также нейтроны, протоны и другие типы ионизирующих излучений (ИИ) с энергиями свыше ~ 10 МэВ.

Ядерные реакции сопровождаются значительным выделением энергии в областях с линейными размерами в несколько микрометров, что приводит к выходу из строя элементов облучаемых изделий. Эти результаты указывают на то, что в наноструктурах в результате ядерных реакций следует ожидать выхода из строя областей с большим количеством отдельных элементов. В связи с этим представляется необходимым проведение систематических исследований и испытаний на радиационную стойкость как наноматериалов, так и продукции на их основе.

В Петербургском институте ядерной физики (ПИЯФ) РАН уже более 40 лет проводятся исследования в области изучения радиационного воздействия ионизирующих излучений на металлы, полупроводниковые материалы и радиоэлектронную аппаратуру.

Следует иметь в виду, что подобные испытания, по всей видимости, будут необходимы не только для электроники, но и для конструкционных, биомедицинских и других наноматериалов, которые также будут подвержены воздействию ИИ.

Анализ данных эксплуатации различных машин и устройств показывает, что их ресурс определяется износом деталей, работающих в наиболее тяжелых условиях, где требуется сочетание высокой твердости, прочности, трещиностойкости, износостойкости в широком температурном диапазоне, а также химическая или радиационная стойкость. Самым подходящим материалом для таких деталей являются керамики. Из них, в частности, можно изготавливать подшипники скольжения и торцевые уплотнения валов насосов для перекачки агрессивных жидкостей (нефть, химические продукты), забойных двигателей для проходки глубоких скважин, струеформирующие соп-

ла различного назначения, элементы брони для защиты от ударного пробивания, режущий инструмент для обработки твердых материалов и др.

В России практически отсутствует производство керамических изделий подобного назначения. Около 5 % спроса закрывается микрокерамиками на основе WC, а остальное - или изделиями из спецсплавов, не обеспечивающих требуемых характеристик и ресурса, или импортной керамикой, также не имеющей требуемых характеристик. Следовательно, создание производства керамики, характеристики которой удовлетворяют требованиям, позволило бы не только заместить импорт, но и создавать технику с более высоким ресурсом и надежностью.

Для решения этой проблемы необходим нанотехнологический комплекс, включающий: получение нанопорошков металлов, сплавов и их химических соединений методом электрического взрыва проволоки; получение нанопорошков сложных химических соединений испарением мишени излучением импульсного CO₂ лазера; получение нанопорошков сложных химических соединений испарением мишени пучком электронов; магнитоимпульсное компактирование нанопорошков с плотностью 0,75 от теоретической в плоской и цилиндрической геометрии; приготовление суспензий и шликеров; шликерное литье и электрофоретическое получение пленок из нанопорошков; синтез объемных и пленочных изделий с плотностью, близкой к теоретической, и формой, близкой к заданной. В настоящий момент эта проблема решается в ряде учреждений, одним из которых является Институт электрофизики УрО РАН.

Тестирование изготовленных с помощью этих методов различных изделий показало: они имеют характеристики лучше требуемых, что повышает надежность и ресурс механизмов с использованием таких деталей. Причем результаты разработок имеют конкретных потребителей, среди которых - машиностроительные предприятия, нефтепромысловые, газопромысловые и горнодобывающие компа-

нии, предприятия по производству проволоки, труб, текстиля, оптического волокна, производители мельничного оборудования и др.

6.3. АВТОМОБИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Автомобильная промышленность, которая является одной из наиболее важных отраслей производства, серьезно заинтересована в новых наноструктурированных материалах и активно изучает возможности внедрения этих материалов и технологий. Нанотехнологии в автомобилестроении могут быть связаны с решением многих проблем и технических задач, относящихся к ходовой части, весу конструкции и динамике движения, кондиционированию и снижению выхлопа вредных веществ, уменьшению износа, возможностям вторичной переработки, развитию информационных систем (например, контроль обстановки на дорогах, коммуникации и т. п.).

Большие перспективы имеет внедрение прозрачных многослойных наноматериалов. В частности, наносимые на стекло металлические покрытия толщиной в несколько нанометров могут одновременно отражать инфракрасное излучение и придавать стеклу дополнительную термостойкость. Водоотталкивающие и противоударные покрытия могут наноситься на множество деталей, включая «дворники» и т. п.

Для повышения качества автомобильных шин в состав материалов вводят микроскопические частицы углерода.

Оптимизация сопротивления воздуха, веса автомобиля и приводного устройства привела бы к снижению потребления горючего на 6,15 и 28 % соответственно, в результате чего можно было бы уменьшить выбросы двуокиси углерода.

В качестве автомобильного топлива очень перспективен экологически безопасный водород. Нанотехнологии могут сыграть важную роль в производстве новых методик впрыскивания горючего и аккумуляции водорода.

Нанопористые материалы могут применяться для разложения многих соединений (например, воды на водород и кислород) при использовании мембран с очень развитой поверхностью.

Перспективы нанотехнологии в автомобильной промышленности сейчас во многом связываются с использованием наноструктурных (нанофазных) металлических материалов, обладающих огромной прочностью и другими высокими механическими характеристиками, а также с производством новейших типов металлокерамики. Разрабатывается большое число лаков на основе наносистем, обладающих не только высокой прочностью, но и даже способностью к "самозалечиванию" поверхности.

В лабораторных условиях уже изучаются сложные пигментные структуры, цвет которых может целенаправленно изменяться под воздействием прилагаемого электрического напряжения, что имеет огромные перспективы для оформления интерьера автомобилей.

Таким образом, наноструктурные материалы могут найти самые разнообразные применения в автомобильной промышленности, прежде всего, в производстве лаков, легких конструкций, новых приводных устройств, амортизаторов и т. п.

6.4. НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и связанными с ними физико-механическими свойствами и эффектом памяти формы (ЭПФ) обладают необычными и подчас уникальными характеристиками. Важная особенность материалов данного класса заключается в том, что целый ряд их фундаментальных свойств является одновременно практически значимым.

Из большого числа сплавов с ЭПФ наиболее перспективными для практического применения являются сплавы Ti-Ni эквиатомного состава (примерно 50:50 ат. %), обычно называемые никелидом титана или нитинолом. Среди функциональных и конструкционных материалов, испытывающих термоупругие мартенситные превращения, сплавы никелида титана имеют самые высокие прочностные и пластические свойства. При этом они демонстрируют уникальные по величине и воспроизводимости эффект памяти формы, высокую надеж-

ность и долговечность их реализации (механотермическую, механоциклическую, термоциклическую). Обладая хорошей свариваемостью, высокой коррозионной стойкостью и сравнительно простым химическим составом, они отличаются также технологичностью металлургического процесса и последующих производственных переделов. Однако и эти сплавы в обычном поликристаллическом литом состоянии и после тех или иных традиционных термических и термомеханических обработок часто не обеспечивают требуемых на практике физико-механических и эксплуатационных характеристик изделий, что существенно ограничивает возможности их широкого и разнообразного применения.

Разработка и совершенствование изделий специальной техники различного назначения и современных медицинских инструментов, возрастающие требования к надежности и миниатюризации элементов и узлов их конструкций требует повышения предела текучести сплавов на основе никелида титана в 1,5-2 раза при сохранении эффекта памяти формы и сверхэластичности. Это особенно важно для повышения величины обратимого формоизменения при реализации данных эффектов в сплавах.

Исследования многих ученых и научных центров показывают, что ресурсы повышения физико-механических свойств данных сплавов традиционными методами (легирование, термическая и термомеханическая обработка без существенного изменения величины зерна) в значительной степени исчерпаны. Это стимулирует разработку методов получения материалов в объемном наноструктурном, субмикроструктурном или нанокристаллическом состояниях.

В настоящее время развиваются нанотехнологии получения объемных сплавов с памятью формы различного конструкционного и функционального назначения. Как известно, методы быстрой закалки из расплава (БЗР) и интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяют получать металлические материалы с необычными свойствами в наноструктурном состоянии. Данные подходы были исполь-

зованы в Институте физики металлов УрО РАН для создания высокопрочных наноструктурных сплавов на основе никелида титана с ЭПФ. Их применение открыло новые уникальные возможности изменения микроструктуры, влияния на фазовые превращения и связанные с ними физико-механические свойства данных сплавов.

Чрезвычайно перспективным оказалось использование интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением. Эти методы обеспечивают предельное измельчение зерна, вплоть до аморфизации метастабильных сплавов на основе никелида титана. Использование такого метода ИПД как равноканальное угловое пресование (РКУП) по разным режимам также позволило создать объемные наноструктурные сплавы с ЭПФ. При этом сплавы характеризуются высокой надежностью при эксплуатации, износостойкостью, коррозионной стойкостью, а также благоприятной пластичностью и ударной вязкостью.

В ряде важных технически и социально значимых направлений применения в промышленности, спецтехнике и медицине нитинол необходим в виде прутков, полос, проволоки, ленты различных типоразмеров. Поэтому для дальнейшего улучшения механических характеристик наноструктурных сплавов TiNi с ЭПФ были разработаны способы обработки, комбинирующие РКУП совместно с другими деформационно-термическими воздействиями, в том числе и формообразующими, например многопроходной холодной или теплой прокаткой или волочением. Такая последующая деформация на большие накопленные степени переводит сплавы TiNi в сильно фрагментированное мартенситное или аустенитное состояние, соответственно. После суммарного обжата на 90 % сплавов в виде полос и проволоки в них было получено высокопрочное объемное аморфизированное состояние, в котором внутри аморфной матрицы присутствуют изолированные нанозерна размером менее 5-10 нм. Поэтому последующий контролируемый низкотемпературный отжиг обеспечил их тотальный переход в нанокристаллическое состояние.

Таким образом, к настоящему времени разработаны, комплексно исследованы и производятся объемные высокопрочные и пластичные многофункциональные наноструктурные сплавы с термоупругими мартенситными превращениями и связанными с ними ЭПФ с требуемыми для практического применения характеристиками.

Создание высокопрочных функциональных материалов с ЭПФ в наноструктурном состоянии существенно расширяет возможности их разнообразного практического использования, позволяет создавать принципиально новые конструкции и технологии в разных отраслях машиностроения, авиакосмической и ракетной техники, приборостроения, энергетики, медицины и др.

Материалы с ЭПФ могут применяться в простых тепловых двигателях, использующих разность температур горячей и холодной воды или горячей воды и холодного окружающего воздуха. Такие двигатели работают за счет преобразования в механическую энергию низкотемпературной бросовой тепловой энергии, например энергии горячей отходящей воды, геотермической или солнечной энергии.

Использование сплавов с ЭПФ в медицине представляет особый интерес. Их применение открывает широкие возможности создания новых эффективных методов лечения. Сплавы, используемые в медицине, должны обладать не только высокими механическими характеристиками. Они не должны подвергаться коррозии в биологической среде, должны обладать биологической совместимостью с тканями человеческого организма, обеспечивать отсутствие токсичности, канцерогенности, оказывать сопротивление образованию тромбов, сохраняя эти свойства в течение длительного времени.

Специальные эксперименты, проведенные на животных, показали, что сплавы на основе Ti-Ni имеют биологическую совместимость на уровне и даже выше обычно применяемых нержавеющей сталей и кобальтхромовых сплавов и могут быть использованы в качестве функциональных материалов в биологических организмах. Использование сплавов с ЭПФ для лечения показало их хорошую совмести-

мость с тканями и отсутствие реакций отторжения биологическими структурами человеческого организма.

Сплавы с ЭПФ используют для коррекции позвоночника, для соединения костей, устройств для скелетного вытяжения и др.

Однако следует отметить, что исследования последних лет ставят под сомнение хорошую биологическую совместимость с организмом человека. Возможно, это связано с выделением никеля из интерметаллида под воздействием различных жидких фаз в организме человека. Поэтому требуются дополнительные ответственные исследования в этом направлении.

6.5. НАНОЭЛЕКТРОНИКА И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА

По данным на 2005 г. объем рынка только электронных компонентов составлял более 250 миллиардов долларов, а всех коммерческих продуктов на основе микроэлектроники - более 1,5 триллиона долларов. Примерно 95 % всех интегральных схем сейчас производятся на основе кремниевых технологий, так что в 2002 г. было обработано 27 миллиардов квадратных сантиметров кремния (это соответствует площади примерно 500 футбольных полей), и только стоимость исходных материалов равна около 6 миллиардов долларов. Эти невероятные по стоимости и масштабам результаты были достигнуты за счет продолжавшегося десятилетия процесса неуклонной миниатюризации электронных устройств и компонентов.

По прогнозу Ассоциации полупроводниковой промышленности США к 2012 г. линейные размеры самых миниатюрных компонентов вычислительных устройств должны снизиться до 50 нм.

Наиболее перспективным направлением в этой области являются, по-видимому, квантовые вычислительные устройства, идею которых Ричард Фейнман предложил еще в начале 1980-х гг. В таких компьютерах квантовые эффекты не ограничивают, а расширяют воз-

возможности проведения вычислений и позволяют намного увеличить быстродействие.

Уже разработаны квантовые алгоритмы вычисления факториалов больших чисел, которые по быстродействию намного превосходят алгоритмы для цифровых компьютеров. При поиске данных в массиве из N элементов скорость квантовых компьютеров в $N^{1/2}$ раз превосходит скорость цифровых ЭВМ.

Нанотехнологии подходят к решению задач по созданию матриц из сверхпроводящих квантовых ячеек.

Использование нанотехнологии в электронике и компьютерной технике может привести к прогрессу в следующих областях:

- Производство экономичных наноструктурных микропроцессоров с низким энергопотреблением и значительно более высокой производительностью.

- Создание малоразмерных запоминающих устройств с мультитерабитным объемом памяти (1 тера Т = 10^{12}) даст возможность в тысячи раз увеличить эффективность работы компьютеров.

- Совершенствование вычислительной техники увеличит пропускную способность каналов связи и повысит эффективность обмена информацией.

Использование более высоких частот передачи позволит не менее чем в 10 раз расширить диапазон частот и послужит прогрессу в бизнесе, образовании, индустрии развлечений, системах вооружения.

6.6. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ВОЕННОЙ ТЕХНИКЕ

Нанотехнологиям предстоит стать ключевой отраслью для создания сверхсовременного и сверхэффективного вооружения, а также средств связи. Композиционные материалы давно используются в оборонной промышленности. Например, для повышения прочности и уменьшения массы авиационной техники широко применяют пластики, армированные стекловолокном и углеродными волокнами. Развитие нанотехнологий привело в последние годы к возникновению со-

вершено нового класса таких материалов с повышенными характеристиками, а именно нанокompозитов или композитов с нанопримесями.

Введение наноматериалов в некоторые композиты дает возможность почти вдвое повысить коэффициенты упругости и твердости, увеличить на 50 % прочность на растяжение и вязкость, а также в 10 раз снизить их проницаемость для различных жидких веществ. Чередование в гибридных материалах тонких слоев жестких и пластичных полимеров позволяет создать очень легкие и прозрачные щиты для индивидуальной защиты. Введение нанотрубок в качестве наполнителя придает некоторым композиционным материалам электропроводность и другие важные свойства.

Композиты с добавками углеродных нанотрубок обладают исключительно высокой прочностью при растяжении, что позволяет создавать на их основе качественно новые, высокопрочные и очень легкие конструкционные материалы.

Так называемые многофункциональные полимерные материалы могут быть использованы при изготовлении ракетных двигателей, динамичных и разворачивающихся в пространстве конструкций, а также при производстве многих стандартных предметов армейского оборудования (например, резервуаров, шин и т. п.).

В военном деле наноматериалы применяются в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок "Стелс", в новых видах взрывного оружия. В "графитовой бомбе" используются углеродные нановолокна, выводящие из строя энергосистемы противника.

Производство более легких и прочных материалов, безусловно, будет способствовать развитию разнообразных обычных типов стрелкового и ствольного оружия, дальность действия которого возрастет за счет использования более эффективных зарядов и, соответственно, большей скорости вылета снаряда любого типа из ствола. Для баллистических ракет, самолетов и разнообразных летательных аппаратов использование более легких и прочных наноматериалов будет озна-

чать повышение скорости и дальности полета, повышение нагрузки и / или уменьшение размеров и массы всей установки.

Предполагается, что нановолокнистые композиты постепенно вытеснят (вплоть до полной замены) сталь в качестве конструкционного материала для изготовления стволов, затворов и других элементов стрелкового и легкого оружия. В настоящее время почти все виды сердечников бронебойных снарядов и пуль изготавливаются из материалов повышенной плотности, чаще всего из сплавов вольфрама с обедненным ураном в виде цилиндрических стержней с заостренным наконечником. Подкалиберные снаряды ускоряются в оружейном стволе за счет использования гильзы, отделяющейся от снаряда после вылета из ствола. Плотность чистых вольфрама и урана составляет 19,3 и 19,0 г/см³, что почти соответствует предельной плотности упаковки тяжелых атомов кристаллической решетки в природе. Вследствие этого любые технологии, в том числе и наноматериалы, практически не могут сколь-нибудь заметным образом изменить реальную плотность таких сердечников.

Принципиально иной путь использования наноматериалов для повышения пробивной эффективности бронебойных снарядов связан с применением взрывчатых зарядов заданной формы. В снарядах такого типа металлические наночастицы могут находиться в конической обкладке, которая при ударе и взрыве трансформируется, создавая высокотемпературную реактивную струю.

Проблемы национальной безопасности

Министерство обороны США более 10 лет назад признало важность исследований по нанотехнологиям и активно способствовало развитию работ в этой области.

В США в ближайшие годы ожидается коммерческое производство металлооксидных наночастиц (для обеззараживания боевых отравляющих веществ, для защиты армии и населения при нападении террористов), а также высокопористых нанокомпозитов в виде табле-

ток или гранул для очистки и дезинфекции воздуха (например, в самолетах, казармах, офисах и т.п.).

Следует, однако, иметь в виду и токсическое действие наночастиц на живые организмы. Известно отрицательное влияние частиц кремниевых соединений и бериллия на здоровье человека, но, в принципе, и другие вещества в виде ультрадисперсных порошков, включая углеродные нанотрубки, могут быть потенциально опасными и требуют осторожного обращения.

Нанотехнологии могут, очевидно, широко использоваться при разработках многих совершенно нетрадиционных видов оружия, особенно связанных с производством новых источников энергии, новых материалов, включая электромагнитное ускорение пуль и снарядов.

В течение ближайших 10 лет можно ожидать появления новых типов легкого и стрелкового оружия из наноматериалов, практически не содержащих металлов, а также новой бронебойной техники.

Броня и средства защиты

Бронирование и средства защиты полицейских и солдат всегда являлись одной из важнейших задач. Применявшаяся ранее так называемая тяжелая защита традиционно представляла собой просто толстый слой прочного и плотного вещества (например стали), иногда защищенного с внешней стороны тонким слоем другого материала.

В 1960-х годах американской компанией "Дюпон" был предложен материал высокой прочности - синтетическое волокно кевлар. Благодаря прочным межмолекулярным связям кевлар существенно прочнее стали и намного легче любого высокопрочного сплава.

Кевлар был принят на вооружение для изготовления бронежилетов для защиты от пуль солдат и полицейских. В ткань вшивали металлические пластины для дополнительного увеличения прочности.

Все дальнейшие разработки также были направлены на повышение прочности и снижение массы. Японские ученые разработали для легких и удобных бронежилетов материал цейлон. Однако ни

кевлар, ни цейлон, как показала баллистическая экспертиза, не давали полной гарантии для защиты персонала.

Нанотехнологии и создаваемые на их основе новые материалы могут принципиально изменить классические виды бронезащиты.

На основе нанокompозитов или структурированных волокон создают очень легкие и прочные костюмы, доспехи или "униформы" из материалов, которые можно назвать легкобронированными. Такие вещества и материалы становятся все более популярными в сухопутных войсках и авиации. Надежную защиту от стрелкового оружия может обеспечить уже сейчас одежда из нановолокнистой ткани, предназначенной для изготовления сверхлегкой брони или доспехов, вдвое превосходящих по характеристикам все существующие образцы.

Нановолокнистые материалы планируется также использовать для создания тонкослойных покрытий, содержащих наноструктуры заданного типа, способных поглощать или отражать излучение заданной частоты, что должно обеспечить защиту военнослужащих от возможного лазерного или микроволнового облучения.

Можно ожидать не только разработки некоторых типов усовершенствованной тяжелой брони, но и значительных изменений в экипировке и обмундировании личного состава, а также средств защиты. Создаваемые на основе нанотехнологии материалы обычно имеют небольшую плотность и не могут служить защитой от мощных бронебойных снарядов, осколков и других элементов с высокой кинетической энергией. Возможно, такая замена станет важной в близком будущем, когда будут созданы, например, покрытия из аморфных сплавов или металлических стекол.

Аэронавтика и космические исследования

Развитие космической техники сдерживается высокой стоимостью вывода грузов на орбиту, особенно для полетов на большие расстояния (например, за пределы Солнечной системы). Эти сложности стимулируют поиски новых методов снижения размеров и массы космических аппаратов, а также повышения эффективности систем

запуска. Многие из возникающих при этом проблем могут быть решены при использовании наноструктурных материалов и устройств. В частности, такие материалы могут быть особенно полезны при изготовлении легких, прочных и термостойких деталей самолетов, ракет, космических станций и исследовательских зондов для дальних космических полетов. Более того, возможно, в условиях космического пространства (отсутствие гравитации, высокий вакуум) удастся организовать исследования или даже производство таких наноструктур и наносистем, которые затруднительно получить на Земле. Область возможных применений нанотехнологии в авиации и космической технике очень широка.

Развитие авиационного транспорта зависит, главным образом, от развития моторостроения, прогресса аэродинамики и создания новых конструкционных материалов. Нанотехнология имеет особое значение именно в методах разработки и изготовления совершенно новых конструкционных материалов.

С 1960-х гг. США и СССР использовали термоэлектрические материалы, которые преобразовывали теплоту, выделяемую при радиоактивном распаде, в электричество, в качестве элементов питания для своих космических зондов. Эти материалы, однако, обладают очень низким КПД.

Разработан высокоэффективный материал, который способен преобразовывать даже не теплоту, а саму радиацию в электроэнергию. Новый наноматериал представляет собой множество слоев углеродных нанотрубок, наполненных золотом и окруженных гидридом лития. Радиоактивные частицы, ударяющиеся о золото, выбивают из него высокоэнергетические электроны. Электроны проходят по нанотрубкам и попадают в гидрид лития, откуда и продолжают свой путь по электродам. Исследуемый материал позволил получить в 20 раз большую отдачу от радиоактивного распада, нежели при использовании термоэлектрических материалов.

Устройства на основе этой технологии могут быть достаточно малы, чтобы обеспечивать электроэнергией космические зонды, са-

молеты и даже наземный транспорт. Это, однако, произойдет, по словам разработчиков, не раньше, чем через десять лет - столько времени примерно нужно для внедрения этого метода.

Поэтому стремятся повышать эффективность уже применяемых на атомных станциях материалов. Введение в термоэлектрик нанотрубок позволило существенно увеличить удельную электрическую мощность. Нанотрубки ориентируют таким образом, чтобы наиболее эффективно использовать энергию радиационного излучения (рис. 6.2).

Термоэлектрики могут стать компактными и очень удобными источниками энергии как для космических аппаратов, так и для земных автомобилей. Но это, как признают ученые, лишь далекая перспектива. Предстоит провести еще очень много научной работы, прежде чем технология будет готова к коммерциализации.

Успехи нанотехнологии позволяют надеяться на создание сверхлегких и сверхпрочных материалов, пригодных для использования в сверхзвуковой и космической технике будущего. Одним из направлений стало получение нанокompозитов — материалов, в которых каждый компонент образует отдельную структуру, однако атомы этих структур дополнительно взаимодействуют друг с другом, создавая новые структуры и свойства.

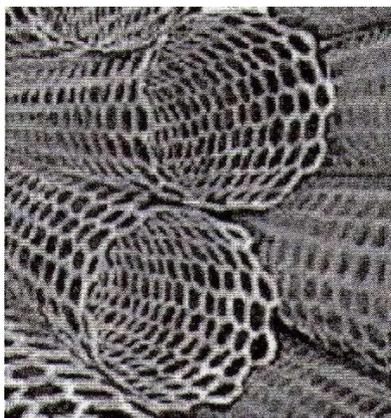


Рис. 6.2. Ориентированные блоки нанотрубок

6.7. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Из биологических объектов в нанодиапазон укладываются вирус, углеродная нанотрубка (от 100 до 10 нм), белковые молекулы, диаметр спирали ДНК (от 10 до 1 нм). По сути, вся молекулярная биология - это нанобиология.

Многие исследования в области биологии и медицины проводятся в академических институтах Урала и Сибири.

В Институте экологии растений и животных УрО РАН разработана технология восстановления питьевых водоемов путем ускорения деструкции иловых отложений за счет коагуляции и бактериального разложения. Использование в технологии тонких оксидных пленок позволяет получать высококачественные слои заданной толщины на различных подложках, не уступающие по уровню совершенства «идеальным» монокристаллам.

Специалисты Ботанического сада УрО РАН обосновали применение липосомальных технологий для введения в организм человека биологически активных и лекарственных веществ. Липосомы (характерные размеры от менее 100 нм до 100-1000 нм) не распознаются антигенами и не разрушаются защитной системой организма. Преимущество липосомальных лекарственных препаратов заключается в возможности их направленного транспорта в отдельные органы, ткани и клетки организма.

В Институте иммунологии и физиологии УрО РАН совместно с московскими и пермскими учеными разработана нанотехнология избирательной доставки к опухоли цитостатиков (лекарств, уничтожающих раковые клетки) с помощью альфа-фетопротеина. В развивающейся опухолевой ткани появляется множество рецепторов, которые «просят» альфа-фетопротеин. Если к нему присоединить цитостатик, он будет доставлен непосредственно в патологическую ткань и целенаправленно уничтожит опухоль. Альфа-фетопротеин - хороший сти-

мулятор и собственных иммунных клеток организма - мононуклеарных лейкоцитов.

Углеродсодержащие наноконпозиты, получаемые в Институте физики металлов УрО РАН методом газофазного синтеза, нашли применение в лазерной фототермической терапии раковых опухолей, разработанной сотрудниками ИИФ совместно с коллегами из Института общей физики РАН (Москва). Наночастицы вводятся в организм посредством инъекций и в основном аккумулируются в опухоли. Затем через кожу по наночастицам в опухоли наносится адресный тепловой удар лазерным импульсом. В результате перегрева наночастиц опухоль разрушается.

На основе углеродсодержащих композитов создаются также нанокатализаторы для синтеза кардиотропных лекарственных препаратов и уничтожения стойких органических загрязнителей, содержащих хлор. Это совместная разработка ученых ИИФ, ИОС УрО РАН.

Исследования на наноуровне позволяют получить более точное, чем сегодняшние методы, представление о состоянии организма в целом. В качестве такого показателя выступают в частности цитокины - физиологически активные вещества, регулирующие функциональное состояние клеток. В результате совместных исследований специалистов Института иммунологии и физиологии, Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН и Института вычислительной математики РАН (Москва) были выделены качественные уровни изменения содержания цитокинов, характеризующие системную воспалительную реакцию организма (нормальный, маргинальный, некритический, условно критический, критический и абсолютно критический). Определение уровня цитокинемии у больного позволяет прогнозировать вероятность развития тяжелых осложнений, септического шока и в целом исход болезни.

Вообще, почти все разработки в области нанотехнологий носят междисциплинарный характер. Совместно с математиками из ИВМ РАН уральские иммунологи исследовали механизмы хронизации вирусных инфекций на примере экспериментальной инфекции вирусами

лимфоцитарного хориоменингита у мышей. Интересно, что математическая модель зависимости силы иммунного ответа от скорости размножения вирусов совпала с данными, полученными в реальном эксперименте.

В настоящее время углеродные алмазоподобные покрытия (общепринятое название DLC), являются предметом исследования в направлении возможности их применения в медицине. Покрытия на металлических имплантатах, предназначенных для введения в организм, должны удовлетворять следующим условиям: биосовместимостью с кровью и тканями, т.е. нахождение имплантата длительное время в организме не должно вызывать разрушение тканей; химической и биостабильностью, т.е. материал покрытия не должен деградировать под действием реагентов при стерилизации и при биологическом контакте со средой организма. Дополнительно, система покрытие / имплантат должна иметь высокую адгезию. Всеми этими свойствами обладают алмазоподобные углеродные пленки, полученные различными способами. Существует несколько направлений исследования их биофункциональных свойств. Первое направление связано с перспективами их использования для имплантатов, контактирующих с кровью. Второе - с использованием их как износостойких и антифрикционных для искусственных суставов, подверженных большим нагрузкам. Третье - с исследованием их остеоиндуктивных свойств для модификации поверхности имплантатов, способных интегрироваться с костным ложем реципиента (пористые имплантаты для замещения костных дефектов). Остеоиндуктивные свойства DLC пока слабо изучены, имеется только небольшое количество работ по их исследованиям. В частности показано, что графитоподобные аморфные углеродные пленки способствуют дифференцировке клеток, приводящей к формированию клеточной матрицы и ее минерализации.

В экспериментах ряда ученых было установлено, что алмазоподобные углеродные пленки, полученные импульсно дуговым распылением графита в вакууме или атмосфере азота химически стабильны, биостабильны и биосовместимы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель – М.: «Физматлит», 2000. - 224 с.
2. Нанотехнологии в металлургии / А.И. Рудской – СПб.: «Наука», 2007. - 186 с.
3. Нанотехнологии и специальные материалы / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин и др.– СПб.: «Химиздат», 2009. - 336 с.
4. Наноструктурные материалы / под ред. Р. Ханнинка, А. Хилл – М.: «Техносфера», 2009. - 488 с.
5. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков М.И. Алымов и др. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша» 2007. - 84 с.
6. Наноструктурированные металлические материалы / А.И. Рудской – СПб.: «Наука», 2011. - 270 с.
7. Нанотехнологии функциональных материалов. Труды международной научно-технической конференции. 22-24 сентября 2010г.

*Рудской Андрей Иванович
Цеменко Валерий Николаевич
Котов Сергей Анатольевич
Паршиков Руслан Александрович*

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

Подписано в печать 30.10.2012. Формат 60×84/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 12,5. Тираж 44. Заказ 9825б.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного авторами,
в типографии Издательства Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел.: (812) 550-40-14.
Тел./факс: (812) 297-57-76.