

# 1. Классификация дисперсных систем

В настоящее время в сфере изучения и производства дисперсных систем применяется большое количество терминов. В том случае, когда структурные и морфологические элементы материала имеют размеры от  $10^{-8}$  до  $10^{-9}$  м, для его определения используются такие понятия, как наноматериалы, нанокристаллы, наночастицы, нанокомпозиты, нанофазы, наноразмерные среды, а также кластеры, микрокластеры; малые, ультрамалые, коллоидные и субколлоидные частицы; ультрадисперсные, высокодисперсные, субмикрорекристаллические, ультратонкие порошки. Также встречаются следующие термины: молекулярные агрегации, кристаллические кластеры, металлофлюиды; молекулярно-дисперсные, коллоидно-дисперсные, микрогетерогенные системы. Кроме того, применяются и термины коллоидной химии: золь, гель, аэрозоль, аэрогель.

К сожалению, по сей день нет устоявшейся и общепринятой терминологии в области дисперсных сред. Тем более нет метрологического обеспечения изучения и производства наносистем.

Для того чтобы разобраться в понятиях и определениях наноразмерных материалов, необходимо рассмотреть всю совокупность дисперсных систем и их классификации.

*Дисперсные системы* — образования из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

В дисперсной системе по крайней мере одна из фаз распределена в виде мелких частиц в другой, сплошной, фазе. *Раздробленную (прерывную) часть дисперсной системы приня-*

то называть дисперсной фазой, а нераздробленную (непрерывную) — дисперсионной средой.

Способов классификации существует множество. В данной книге рассмотрены классификации дисперсных систем на основе следующих признаков: агрегатные состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды; мерность дисперсной фазы; размер частиц дисперсной фазы.

### 1.1. Классификация по агрегатному состоянию

Впервые дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды классифицировал В. Оствальд в 1891 г. Согласно этой классификации возможны девять комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды, каждая из которых может находиться в виде газа, жидкости и твердого тела. На практике реализуются только восемь комбинаций, поскольку газы в нормальных условиях неограниченно растворимы друг в друге и, следовательно, образуют гомогенную систему.

Классификация, предложенная В. Оствальдом, в настоящее время является наиболее общепризнанной. Она оказалась весьма удобной для рассмотрения всего многообразия возможных дисперсных систем. Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в табл. 1.1.

Приведем некоторые определения.

**Золи** — седиментационно-устойчивые высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В силу сложившейся традиции золи часто называют *коллоидными растворами*.

**Коллоидные системы** (коллоидно-дисперсные системы, коллоиды) — предельно высокодисперсные (микрорегетерогенные) системы. Частицы дисперсной фазы в коллоидной системе — коллоидные частицы — обычно имеют размер от 1 нм до 100 нм. В газе или жидкости они свободно и независимо одна от другой участвуют в интенсивном броуновском движении, равномерно заполняя весь объем дисперсионной среды.

Таблица 1.1

### Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Газовая	Жидкая	Твердая
Газовая	—	Аэрозоли, туманы, капли	Аэрогели, аэрозоли, порошки, дымы, пыль
Жидкая	Пены, газовые эмульсии	Эмульсии, кремы	Золи, гели, эмульсии, пасты
Твердая	Твердые пены, фильтры, сорбенты, мембраны	Твердые эмульсии	Твердые золи, сплавы, композиты, покрытия, пленки

**Аэрозоли** — дисперсные системы, в газовой дисперсионной среде которых находятся во взвешенном состоянии твердые или жидкие частицы дисперсной фазы.

**Гели** — высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, содержащей структурную сетку (каркас), образованную частицами дисперсной фазы. Типичные гели в виде студенистых осадков образуются из золь при их коагуляции или в процессах выделения новой фазы из пересыщенных растворов. Если дисперсионная среда газообразная, то образуются **аэрогели**.

**Порошки** — двухфазные системы, представляющие собой твердые частицы дисперсной фазы, распределенные в воздухе или другой газовой среде. Или, другими словами, порошки представляют собой совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел или их агломератов (агрегатов).

Обычно к порошкам относят большинство сыпучих материалов. Однако термин «порошки» корректно применять к высокодисперсным системам с такими размерами частиц,

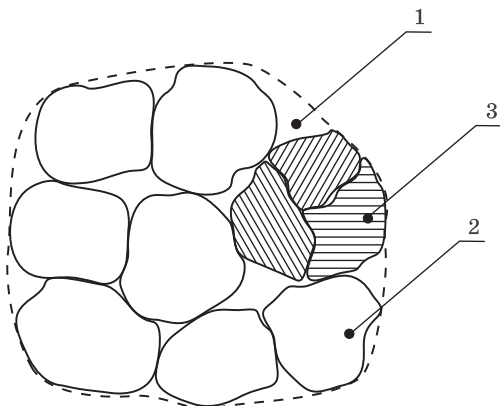


Рис. 1.1. Соотношение агрегатов, частиц и областей когерентного рассеяния (ОКР): 1 — агрегат; 2 — частица; 3 — ОКР

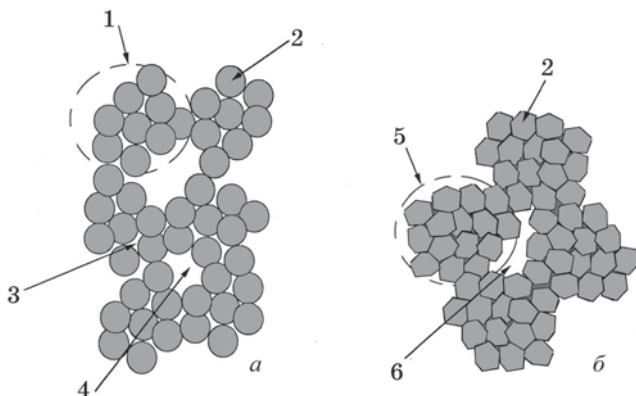
при которых сила межчастичного взаимодействия становится соизмерима или меньше их веса. Согласно данному условию, размер каждой частицы лежит, как правило, в пределах от 0,001 до 1000 мкм. Дисперсные фазы величиной менее 0,001 мкм обычно называют кластерами, 1000 мкм и более — гранулами. Порошки, состоящие из частиц с размером менее 1 мкм, взвешенные в газовой фазе и участвующие в броуновском движении, образуют аэрозоли, пыли и дымы.

**Частица** — единица порошка, которую нельзя легко разделить в обычных сепарационных процессах. Частица может состоять из нескольких зерен (рис. 1.1), поэтому термин «зерно» — не синоним термину «частица».

**Агломерат (агрегат)** — несколько частиц, соединенных в более крупные образования. Агрегаты и агломераты различают по наличию внутренней пористости. В агломератах присутствуют межчастичные пустоты (рис. 1.2, а), в агрегатах — нет (рис. 1.2, б).

## 1.2. Классификация по размерам

Классификация дисперсных систем по размерам и удельной поверхности дисперсной фазы достаточно широко используется в различных областях науки и производства.



**Рис. 1.2.** Схематическое изображение агломерированного (*а*) и агрегированного (*б*) порошка; 1 — агломерат, 2 — первичная частица, 3 — внутриагломератная пора, 4 — межагломератная пора, 5 — агрегат, 6 — межагрегатная пора

При этом используются различные критерии, что порождает большое количество классификаций и определений одного и того же материала.

Рассмотрим некоторые из них.

В первом приближении дисперсные системы можно разделить на грубодисперсные и тонко- (высоко-) дисперсные. Последние называются также коллоидно-дисперсными или просто коллоидными системами. В грубодисперсных системах частицы имеют размеры от 1 мкм и выше, их удельная поверхность не более  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ ; в коллоидных — от 1 нм до 1 мкм, удельная поверхность может достигать сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ .

В начале прошлого века, на заре создания высокоточных средств исследования материалов, была предложена классификация дисперсных систем в зависимости от возможности их измерения различными видами микроскопов. При этом частицы делились на три типа: с размером до 0,2 мкм, обнаруживаемые оптическим микроскопом, с размером 0,2–0,02 мкм, исследование которых возможно ультрамикроскопом, и с размером 0,02–0,05 мкм, названные «нульмерными» частицами, не обнаруживаемые ультрамикроскопом.

В коллоидной химии принята следующая классификация дисперсных систем: молекулярно-дисперсные — размер дисперсной фазы менее 1 нм, высокодисперсные — 1–100 нм; среднедисперсные — 100 нм–10 мкм; грубодисперсные — более 10 мкм. В этой классификации нередко среднедисперсные системы называют микрогетерогенными, а высокодисперсные — ультрамикроретерогенными.

В каждой отрасли промышленности приняты, как правило, свои, так называемые отраслевые классификации. Правда, они могут быть достаточно близки друг к другу. Так, для порошков, используемых в металлургии, наиболее распространен следующий тип разделения частиц по дисперсности: ультратонкий порошок — размер частиц менее 500 нм; весьма тонкий порошок — 500 нм–10 мкм; тонкий порошок — 10–40 мкм; порошок средней крупности — 40–150 мкм; грубый (крупный) порошок — 150–500 мкм.

Для отдельных видов порошков, выпускаемых крупнотоннажными партиями, приняты и другие классификации. Так, для железных порошков дисперсность обычно характеризуется четырьмя классами: крупные — более 450 мкм, средние — 160–450 мкм, мелкие — менее 160 мкм и весьма мелкие — менее 56 мкм. Порошков с размером частиц, измеряемых нанометрами, в этой классификации нет. Это, по-видимому, связано с тем, что железные порошки данных размеров в промышленных масштабах до недавнего времени не выпускались.

Для порошков, синтезированных в плазме, используется следующая классификация: наноразмерные (нанокристаллические, ультрадисперсные) — 1–30–50 нм, высокодисперсные (субмикрорекристаллические) — 30–50 ÷ 100–500 нм, микронные (крупнокристаллические) — 100–500 нм ÷ 10 мкм. В данной классификации порошки нанометровых размеров разделяются на две группы, а более крупные объединены в одну. Это может быть связано с особенностями гранулометрического состава материалов, получаемых плазменным методом.

В научных кругах используется несколько отличная классификация: 1–100 нм — ультрадисперсные порошки; 100 нм–10 мкм — тонкодисперсные; 10–200 мкм — среднедисперсные; 200–1000 мкм — грубодисперсные.

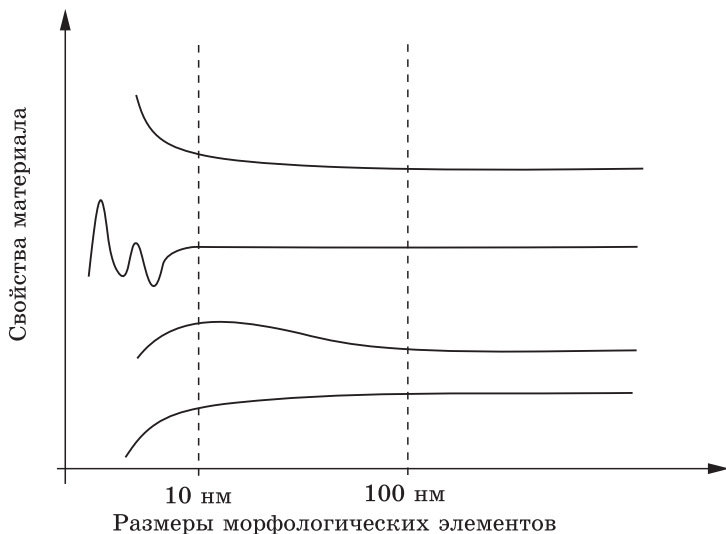
Во всех приведенных классификациях деление дисперсных систем на классы по линейным размерам достаточно условно, поскольку определяется метрической системой измерений и в большинстве случаев не отражает качественного и количественного изменения свойств материалов с уменьшением их протяженности. Например, в одной из классификаций в одну группу попали порошки с частицами от 1 до 500 нм. Однако очевидно, что свойства частиц размером в 5 нм и 500 нм различны.

До настоящего времени не разработана физически обоснованная классификация дисперсных систем, в том числе и в области нанометровых размеров. Наиболее распространено определение, что к нано- (ультрадисперсным) относят системы, в которых размер морфологических элементов (частиц, зерен, кристаллитов) менее 100 нм. Этот класс дисперсных систем также называют нанопорошками, наноразмерными средами, нанокристаллическими материалами.

Однако с физической точки зрения представляется обоснованным относить дисперсные системы к классу наноразмерных на основе изменения свойств с уменьшением линейных размеров материала. При этом подходе к нано- (ультрадисперсным) относятся среды или материалы, которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что он соизмерим с одним или несколькими фундаментальными физическими свойствами этого вещества: магнитными характеристиками, аномалиями фононного спектра и теплового расширения, изменением параметров кристаллической решетки, особенностями спинодального распада, изменением границ существования фаз и др.

Иначе говоря, если в веществе величина морфологических элементов совпадает или меньше каких-либо физических параметров, имеющих размерность длины, то изменение соответствующих свойств определяет принадлежность материала к наносистемам. Чаще всего такие эффекты проявляются при размере дисперсной фазы менее 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда ее размер менее 10 нм (рис. 1.3).

На рисунке схематично показано, что свойства наноматериала при уменьшении его размеров могут увеличиваться,



**Рис. 1.3.** Схематическое изображение вариантов изменения физических свойств материала при уменьшении размеров его морфологических элементов

уменьшаться, иметь экстремальную или осциллирующую зависимость. Надо заметить, что размер, с которого начинаются изменения, для каждого свойства индивидуален.

Объекты с размером 1–10 нм в последнее время называют *наночастицами*. Нижняя размерная граница существования наночастиц весьма размыта. Она может определяться переходом от кристаллической фазы к квазимолекулярной или с икосаэдрическим строением, имеющим симметрию пятого порядка. Столь малые образования принято называть кластерами.

*Кластеры* (от англ. «cluster», букв. — пучок, рой, скопление) — группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов.

Определением верхней размерной границы наночастиц может служить соотношение числа поверхностных и внутренних атомов. В частности, в химии критерием отнесения объекта к наночастицам (а, например, не к ультрадисперсным средам) считается примерное равенство количества по-



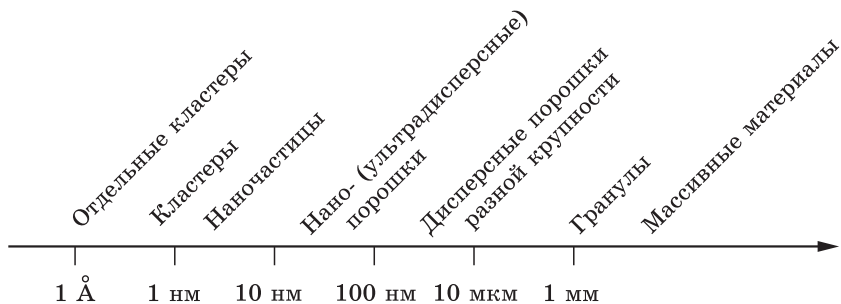


Рис. 1.4. Классификация дисперсных материалов по размерам дисперсной фазы

верхностных и объемных атомов. В зависимости от формы наночастицы этому критерию соответствует  $10^3$ – $10^5$  атомов.

Подводя итог вышеизложенному, можно заключить, что при движении вдоль оси размеров от единичного атома до массивного состояния дисперсная система проходит через ряд промежуточных состояний, включающих кластерообразование, формирование наночастиц и нано- или ультрадисперсных сред (рис. 1.4).

В заключение этого раздела необходимо остановиться еще на одном вопросе.

В ряде работ разделяются такие понятия, как нанопорошки (или наночастицы) и массивные твердые вещества с нанокристаллической структурой. В последнем случае в материале теми или иными, обычно физическими, воздействиями созданы области наноразмеров, которые могут быть разделены прослойками иной структуры и (или) иного состава.

Под **нанокристаллическими** (наноструктурными, нанофазными, нанокомпозитными) материалами принято понимать такие материалы, у которых размер отдельных кристаллитов или фаз, составляющих их структурную основу, не превышает 100 нм хотя бы в одном измерении.

Нанокристаллические материалы, строго говоря, не попадают под определение дисперсных систем, поскольку в них нет дисперсной фазы и дисперсионной среды. В действительности между дисперсными средами и массивными материалами с дисперсной структурой много общего. Нанопорошки

и массивные твердые вещества с нанокристаллической структурой можно представить как два типа ансамбля малых частиц. В первом случае они изолированы друг от друга или слабо взаимодействуют между собой, а во втором — имеют жесткую связь. Но в обоих наноматериалах специфика свойств определяется малыми размерами их морфологических составляющих.

### 1.3. Классификация по мерности

Дисперсные фазы в реальных системах имеют разнообразную форму: это могут быть сферы, иголки, чешуйки, цилиндры, неравноосные образования. Кроме того, дисперсную фазу могут составлять покрытия, пленки, мембраны, нити, капилляры, различные волокна, поры. В связи с этим, классификация дисперсных систем по мерности основывается на геометрии или числе измерений характерных размеров дисперсной фазы.

*Характерными* следует считать такие размеры, которые определяют дисперсность. *Дисперсность* — величина, обратная размеру частиц дисперсной фазы.

Характерные размеры и дисперсность трехмерных тел определяются в трех взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 1.5, *а*). По современной классификации к нульмерным дисперсным системам относятся нано- (ультрадисперсные) порошки и наночастицы.

Дисперсность двумерных тел характеризуется двумя размерами, которые определяются в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 1.5, *б*), а третий размер  $L$  на дисперсность не влияет. Двумерные системы составляют волокна, нити, капилляры, которые имеют макродлину, а два других размера измеряются в нанометрах.

В случае одномерных тел только один размер  $a$  определяет дисперсность (рис. 1.5, *в*). К одномерным материалам относятся пленки, мембраны, покрытия, толщина которых измеряется в нанометрах, а два других измерения имеют макроскопические размеры.

К трехмерным наносистемам относятся объемные наноматериалы.

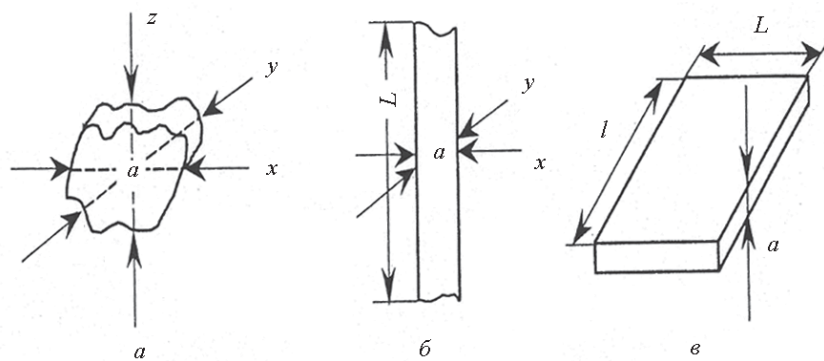


Рис. 1.5. Нульмерная (а), двумерная (б) и одномерная (в) дисперсная фаза

## 2. Способы получения наноразмерных материалов

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения наноматериалов. Это обусловлено разнообразием состава и свойств наноматериалов, с одной стороны, а с другой — позволяет расширять ассортимент данного класса веществ, создавать новые, уникальные образцы.

Формирование высокодисперсных структур может происходить в ходе таких процессов, как фазовые превращения, химическое взаимодействие, рекристаллизация, аморфизация, высокие механические нагрузки, биологический синтез. Как правило, формирование наноматериалов возможно при наличии существенных отклонений от равновесных условий существования вещества, что требует создания специальных условий и, зачастую, сложного и прецизионного оборудования.

Совершенствование ранее известных и разработка новых методов получения наноматериалов определило основные требования, которым они должны соответствовать, а именно:

- метод должен обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;
- метод должен обеспечивать временную стабильность наноматериалов, т. е. в первую очередь защиту поверхности частиц от самопроизвольного окисления и спекания в процессе изготовления;
- метод должен иметь высокую производительность и экономичность;
- метод должен обеспечивать получение наноматериалов с определенным размером частиц или зерен, причем их распределение по размерам должно быть, при необходимости, достаточно узким.

Необходимо отметить, что в настоящее время не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности этих требований. В зависимости от способа получения такие характеристики наноматериалов, как средний размер и форма частиц, их гранулометрический состав, величина удельной поверхности, содержание в них примесей и др., могут колебаться в весьма широких пределах. Например, нанопорошки, варьируя условия их изготовления, можно получать сферической, хлопьевидной, игольчатой или губчатой формы. Метод синтеза наноматериалов обуславливает также и конкретные области их применения.

За годы изучения наноматериалов разработано несколько подходов к классификации методов их получения. Одним из них является классификация по типу фазового перехода, который лежит в основе того или иного технологического метода. Правда, в ходе производства наноматериала в одном методе могут встречаться несколько типов фазовых переходов.

Если за основу классификации брать процессы разделения «сверху-вниз» или синтеза «снизу-вверх», то методы получения можно разделить на две группы: в основе одной из них будут лежать процессы дробления, а другой — укрупнения.

Возможно деление методов по принципу применения их продукции: непосредственное использование в производстве или в качестве исходного материала в дальнейшей переработке. Однако один и тот же наноматериал может быть и конечным, и промежуточным продуктом.

Поэтому основная сложность выбора той или иной классификации заключается в том, что «чистых» методов получения НМ практически не существует.

В этой связи представляется наиболее объективной **классификация, в основе которой лежит природа основного процесса, в результате которого происходит синтез наноматериалов.** При таком подходе методы получения наноматериалов можно разделить на механические, физические, химические и биологические.

В этой классификации в основе механических методов получения наноматериалов лежит воздействие больших деформирующих нагрузок: давления, изгиба, вибрации, трения,

кавитационные процессы и т. п. Физические методы получения основываются на физических превращениях: испарении, конденсации, возгонке, закалке, термоциклировании и т. п. К химическим относятся методы, основным диспергирующим этапом которых является собственно химическая реакция: электролиз, восстановление, термическое разложение. Биологические методы получения наноматериалов основаны на использовании биохимических процессов, происходящих в белковых телах.

## **2.1. Методы механического диспергирования**

К механическим относятся следующие методы получения наноматериалов: механическое измельчение, методы интенсивной пластической деформации, методы механических воздействий различных сред.

### **2.1.1. Получение наноматериалов механическим измельчением**

Методы механического измельчения применительно к наноматериалам часто называют механосинтезом. Основой механосинтеза является большое ударное и истирающее воздействие на диспергируемые твердые вещества.

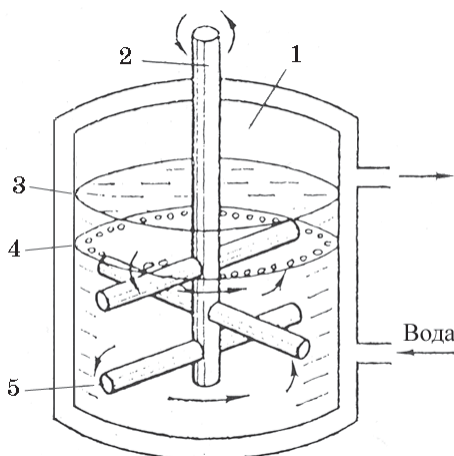
При измельчении материалов механическое воздействие является импульсным, т. е. возникновение поля напряжений происходит не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Механическое воздействие является также и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а там, где возникает поле напряжений. Благодаря импульсности и локальности, в небольших областях диспергируемого материала в течение короткого времени сосредотачиваются большие нагрузки. Это приводит к возникновению в частицах дефектов, напряжений, полос сдвига, деформаций, трещин. В результате происходит измельчение вещества, ускоряется массоперенос и перемешивание компонентов, активизируется химическое взаимодействие твердых реагентов. Благодаря механическому истира-

нию и механическому сплавлению, может быть достигнута более высокая взаимная растворимость некоторых элементов в твердом состоянии, чем она возможна в равновесных условиях.

Механическое измельчение или размол проводится в различных устройствах, а именно: в шаровых, планетарных, вибрационных, вихревых, гироскопических, струйных мельницах, аттриторах.

Наиболее простым устройством является шаровая мельница. Она представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела. Чаще всего используются стальные или твердосплавные шары. В ходе вращения мельницы размольные тела поднимаются по барабану в направлении вращения до тех пор, пока сила тяжести не превысит сумму всех остальных сил, действующих на тело. После достижения критической высоты размольные тела скатываются вниз и измельчают материал, истирая его о поверхность барабана или других шаров, либо дробя материал ударами при падении. На интенсивность и механизм размола оказывают влияние такие технологические параметры, как скорость вращения мельницы, количество размольных тел и их форма, масса материала, загруженного на измельчение, продолжительность и среда размола. Например, с увеличением скорости вращения мельницы растет центробежная сила, угол подъема шаров возрастает. Следовательно, они будут падать вниз с большей высоты, производя большее дробящее действие. Форма частиц, получаемая в результате размола в шаровых мельницах, осколочная, т. е. неправильная, но шероховатость поверхности частиц низкая.

Аттриторные устройства являются одной из разновидностей шаровых мельниц (рис. 2.1). Размольные тела находятся в вертикально расположенном неподвижном барабане, внутри которого со скоростью более 100 об/мин вращается вертикальная лопастная мешалка. Циркуляцию размольных тел и истирание измельчаемого материала обеспечивают гребки, наклонно укрепленные на лопастях мешалки. Аттриторные мельницы конструктивно просты, удобны в эксплуатации и позволяют вести процесс измельчения непрерывно. В ре-



**Рис. 2.1.** Схема атриторного устройства: 1 — размольная емкость; 2 — вал мешалки; 3 — измельчаемый материал; 4 — размольные тела; 5 — лопасти мешалки

зультате размола получают порошки с достаточно равномерным распределением частиц по размерам, при этом нужная дисперсность достигается в несколько раз быстрее, чем в обычных шаровых мельницах.

На рис. 2.2 представлена принципиальная схема шаровой вибрационной мельницы. В ходе измельчения дебалансы — неуравновешенные массы вала — при его вращении вызывают круговые колебания корпуса мельницы с амплитудой 2–4 мм, траектория которых лежит в плоскости, перпендикулярной оси вибратора. При этом как размольные тела, так и измельчаемый материал получают частые импульсы от стенок корпуса, в результате чего они подсакаивают, соударяются, вращаются, скользят по стенкам мельницы и падают с большой скоростью. Сложное движение и большое число импульсов, воспринимаемых в единицу времени, приводят к тому, что на частицы измельчаемого материала действуют в различных направлениях ударные и сжимающие усилия. По сравнению с шаровой мельницей ударный импульс отдельного размольного тела в данном устройстве относительно невелик. Однако большое число размольных



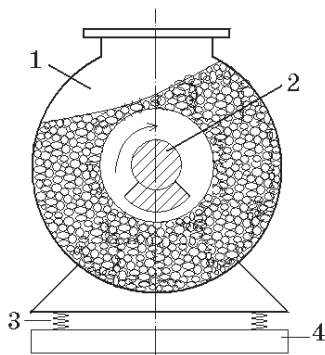
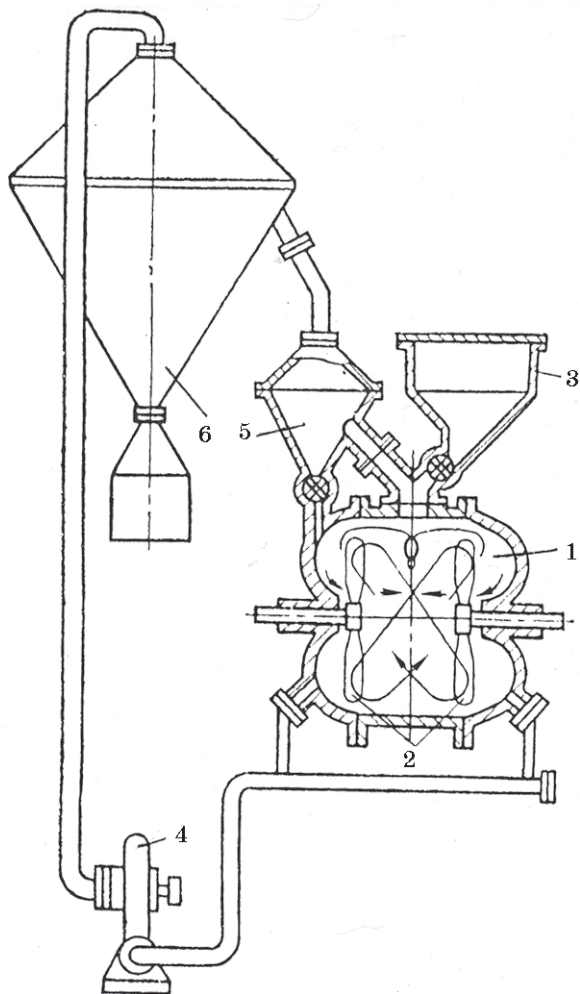


Рис. 2.2. Схема вибрационной мельницы. 1 — корпус; 2 — вал с дебалансами; 3 — спиральные пружины; 4 — неподвижная рама

тел в единице объема и высокая частота вибраций обеспечивают интенсивное измельчение обрабатываемого материала. Изготавливают размольные тела чаще всего из стали или твердых сплавов в форме шара или цилиндра.

В порошках, полученных в вибрационной мельнице, много частиц округлой формы, что определяется большим истирающим действием размольных тел. Высокая частота воздействий размольных тел на измельчаемый материал препятствует самозаживлению трещин. В результате этого создается режим усталостного разрушения обрабатываемого материала и процесс его измельчения протекает значительно быстрее, чем в других размольных аппаратах.

Измельчение в вихревых мельницах предназначено прежде всего для превращения в нанопорошок ковких металлов. В этих устройствах основные ударные и истирающие усилия возникают при соударении частиц самого измельчаемого материала. В рабочей камере вихревой мельницы (рис. 2.3) друг против друга расположены пропеллеры, вращающиеся в противоположных направлениях при высоких (порядка 3000 об/мин), но обязательно равных скоростях. Исходное вещество из бункера попадает в вихревой поток, создаваемый пропеллерами, где частицы сталкиваются друг с другом и измельчаются. С помощью газа-носителя уже измельченные частицы удаляются из рабочего пространства и направляются в приемную камеру. В этой емкости крупные



**Рис. 2.3.** Вихревая мельница: 1 — рабочая камера; 2 — пропеллеры; 3 — бункер; 4 — насос; 5 — приемная камера; 6 — отсадочная камера

частицы оседают на дно и вновь возвращаются в рабочую камеру для повторного измельчения. Мелкие частицы направляются в отсадочную камеру, откуда периодически выгружаются.

В зависимости от природы измельчаемого материала частицы могут получаться осколочной, хлопьевидной или шарообразной формы. Самым большим достоинством вихревых мельниц является отсутствие загрязнения порошка материалом мелющих тел.

В используемых для производства нанопорошков планетарных центробежных мельницах вертикально расположенные барабаны с измельчаемым материалом вращаются как вдоль собственной продольной оси, так и вокруг оси, общей для диска, на котором они укреплены. Направления вращений при этом противоположны. Данная схема позволяет осуществлять тонкое измельчение трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных шаровых, вихревых и вибрационных мельницах.

В еще одной из разновидностей шаровой мельницы — в гироскопических мельницах — размольный барабан вращается одновременно относительно как горизонтальной, так и вертикальной оси. При этом находящиеся внутри барабана мелющие тела приобретают сложное движение, что вызывает интенсивное измельчение загруженного материала.

Для производства нанопорошков более эффективны и производительны струйные мельницы. Они обеспечивают тонкое измельчение материала струями сжатого газа (воздуха, азота и т. п.) или перегретого пара, поступающими в рабочую камеру из сопел со звуковой и даже сверхзвуковой скоростью. Внутри камеры измельчаемые частицы участвуют в вихревом движении, испытывают многократные соударения, в результате чего интенсивно истираются.

В струйных мельницах осуществляется дробление металлов, керамики, полимеров и их различных сочетаний. Также может производиться размол хрупких или специально охрупченных материалов (например, электролитические осадки, губчатые металлы). В качестве исходных используют более крупные порошки, которые ранее были получены другими методами.

Для предотвращения окисления, в рабочих объемах струйной мельницы может создаваться инертная атмосфера. Кроме того, для более эффективного измельчения имеется конструк-

ционная возможность проведения процесса в жидких органических средах: углеводородах, олеиновых кислотах и др.

Минимальные размеры материала после размолы зависят от его природы. Так, средняя величина частиц оксидов, например  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ , может быть менее 5 нм. Однако средний размер морфологических элементов металлов получается несколько больше: Fe измельчается в шаровой мельнице до размера зерен 10–20 нм.

В заключение рассмотрения методов механического измельчения необходимо остановиться на некоторых общих характеристиках этих процессов.

Технологический цикл дробления в описанных аппаратах может длиться от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от мощности устройства, природы измельчаемого материала, необходимого уровня диспергирования. Например, размол в шаровых мельницах продолжается от 1 до 100 часов, в вибромельницах — до 300 часов.

Наночастицы, получаемые методами механического измельчения, имеют различную форму — от равноосных до чешуйчатых или пластинчатых. Размер порошка также зависит от условий синтеза и колеблется от единиц до сотен нанометров.

Механический размол используется также и для получения наночастиц сплавов и наноконпозиций. Интенсивная обработка смесей металлических порошков приводит к их гомогенизации на атомарном уровне, т. е. образованию структур, подобных растворам. Так, например, установлено, что в системе Cu–Ni скорость проникновения атомов меди в решетку никеля превышает на несколько порядков скорость диффузии этого элемента даже в условиях большой плотности дислокаций.

Приведем несколько примеров. При механосинтезе в вибромельнице сплавов Fe–Ni и Fe–Al достигается высокий уровень сплавления с размером частиц наноматериала 5–15 нм. В системах Fe–Ni и Fe–Cu при измельчении в шаровой мельнице размер частиц составляет 10–20 нм. В случае Fe–Cu гомогенность не достигается, однако наблюдается образование двухслойных композиционных структур.

В системах Ni–Al, Fe–Al, Cu–Al установлено образование интерметаллидов.

Метод механического измельчения имеет как положительные стороны, так и недостатки. К положительным сторонам относятся:

- сравнительная простота технологии;
- универсальность;
- возможность получения порошков сплавов, интерметаллидов, композитов.

Недостатки метода:

- трудно получить порошки с одинаковым размером частиц и заданной формы;
- нет возможности изготавливать особо чистые материалы, т. к. в процессе дробления возможно загрязнение материала продуктами истирания мелющих тел или рабочих органов мельниц;
- сложно регулировать свойства материала в процессе его получения.

Очень перспективной разновидностью метода механического измельчения является механохимический способ, основанный на том, что при измельчении смеси различных компонентов между ними ускоряется физическое взаимодействие. Кроме того, возможно протекание химических реакций, которые при контакте, не сопровождающемся измельчением, вообще не происходят при таких температурах. Такие реакции принято называть механохимическими.

*Механохимические реакции — это химические превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием.*

Инициирование механохимических реакций вызвано развитием деформаций в обрабатываемом материале и его разрушением. При этом в твердой фазе могут протекать реакции, которые обычно наблюдаются только в растворах или расплавах, т. е. при высоких температурах. Протекание механохимических реакций зависит от дисперсности исходных веществ, от характера и режима измельчения. Воздействие деформирования на свойства вещества можно охарактеризовать как механическую активацию.

*Механической активацией называются механические процессы, в результате которых повышается способность твердого тела участвовать в химических реакциях.*

Действие механической активации определяется в основном изменением строения кристаллической решетки реагента и появлением активных центров, которые являются очагами химической реакции. Разрушение и трение также могут вызвать кратковременное возбуждение атомов в приповерхностном слое вещества. Именно с короткоживущими состояниями связаны реакции, протекающие при механической обработке смесей индивидуальных веществ. Можно привести следующие примеры использования механохимического способа.

Синтезом в вибромельнице получены нанопорошки карбидов, карбонитридов, силицидов, сульфидов. В качестве исходных компонентов использовались порошки магнезия, титана, циркония, ниобия, тантала, гафния, активированный уголь, сажа, сера, кремний. Размер исходных частиц составлял до 100 мкм.

Совместным измельчением исходных компонентов получены  $\text{MoSi}_2$ , нитриды ниобия, титана, ряд сложных соединений:  $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ ,  $(\text{Nb}, \text{Al})\text{N}$ , карбид железа, карбиды тугоплавких металлов W, V, Zr, Hf, Ta, а также карбиды Ti и В. Размер полученных частиц составил от 40 нм.

Методом механоактивации проводят не только синтез, но и разложение карбонатов и нитратов. Возможно также проведение восстановительных реакций, например восстановление оксидов при их совместном измельчении с кремнием.

### **2.1.2. Методы интенсивной пластической деформации**

С целью формирования наноструктуры в объемных материалах используют специальные механические схемы деформирования, которые позволяют достичь больших искажений структуры образцов при относительно низких температурах.

Соответственно, к **интенсивной пластической деформации (ИПД)** относятся следующие методы:

- кручение под высоким давлением;

- равноканальное угловое прессование (РКУ-прессование);
- метод всестороннейковки;
- равноканальная угловая вытяжка (РКУ-вытяжка);
- метод «песочных часов»;
- метод интенсивного трения скольжением.

Наиболее используемыми в настоящее время являются первые два метода.

Для того чтобы стало возможным получение наноструктур в объемных материалах, к методам интенсивной пластической деформации предъявляется ряд требований:

- в результате ИПД наноструктуры должны быть сформированы преимущественно большеугловыми границами зерен;
- метод ИПД должен формировать наноструктуры, однородные по всему объему материала;
- изделие после ИПД не должно иметь механических повреждений или разрушений.

Для осуществления деформации кручением под высоким давлением исходные образцы должны иметь форму дисков. Материал помещается между пуансонами и сжимается давлением в несколько ГПа (рис. 2.4). Вращается только верхний пуансон. При этом силы трения заставляют основной объем материала деформироваться. Гидростатическое сжатие и приложенное давление приводят к тому, что образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается. Процесс проводится как при комнатной, так и при температурах до  $0,4T_{пл}$ .

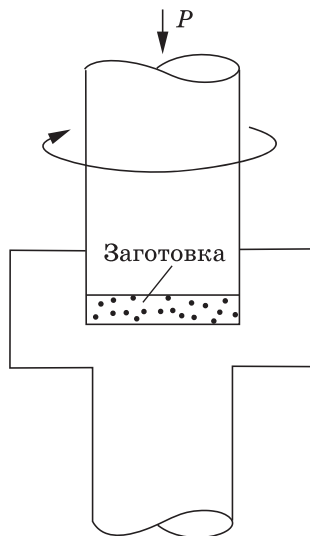


Рис. 2.4. Принцип способа деформации кручением под высоким давлением

Полученные ИПД-кручением образцы имеют форму дисков размером 10–20 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.

В образцах, полученных этим методом, размеры зерен зависят от природы прекурсора, исходного состояния деформируемого материала, температуры проведения процесса. Например, аустенитная сталь X18H10T после обработки ИПД-кручением при комнатной температуре имела размер зерен порядка 70 нм. Эта же сталь, но легированная молибденом, ванадием и азотом измельчалась до 40–50 нм. Низкоуглеродистая сталь (до 0,25% C) после обработки при комнатной температуре приобретает частично наноструктуру с зернами приблизительно в 100 нм. При обработке этой стали при температурах около 500 °C формируется более однородная структура, но размер зерен при этом несколько возрастает. Алюминиевые сплавы Al–Cu–Mg и Al–Mg–Sc при закаленном состоянии исходных образцов измельчаются этим методом до 50 нм.

Исходными заготовками в методе РКУ-прессования служат образцы с круглым или квадратным поперечным сечением, диаметр или диагональ которых, как правило, 20 мм. Максимальные диаметры заготовок, которые были обработаны этим способом, составили 40 мм на Ti, 90 мм на Al, 150 мм на Mo. Длина заготовки 70–100 мм.

Для достижения необходимого уровня деформации образец неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом в 90°. Но угол может быть и больше (рис. 2.5). Число проходов зависит от природы деформируемого материала. Например, медь выдерживает 16 проходов, а сплав Al–Cu–Mg разрушается уже после трех проходов. Скорость перемещения образца в ходе прессования зависит от температуры. В среднем ее величина составляет 60 мм/мин, т. е. один проход осуществляется за 10 с.

Нанокристаллическая структура в металлах Fe, Al, Cu формируется при комнатной температуре. В случае трудно-



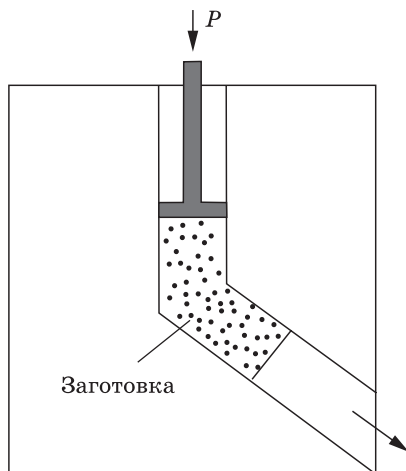
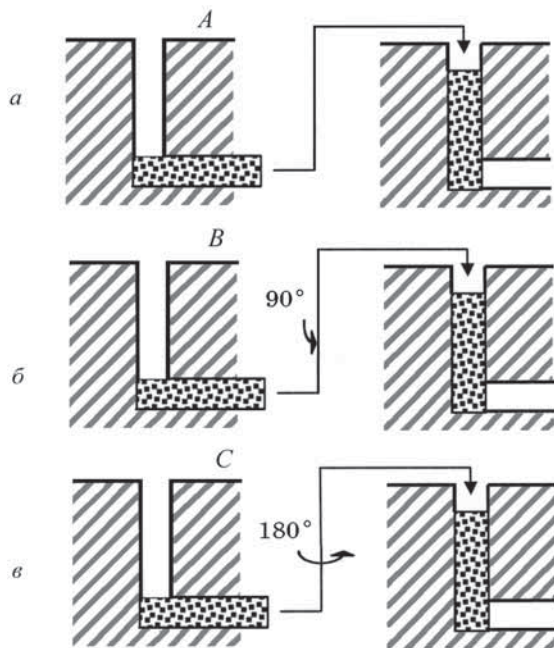


Рис. 2.5. Принцип способа РКУ-прессования

деформируемых материалов процесс осуществляется при повышенных до  $0,4T_{пл}$  температурах.

Формирование структуры материала в этом методе определяется в большой степени направлением и числом проходов заготовки через каналы. Существуют следующие маршруты деформации (рис. 2.6): ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе (маршрут *A*); после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на  $90^\circ$  (маршрут *B*); после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на  $180^\circ$  (маршрут *C*). Направление сдвига при повторных проходах заготовки через пересекающиеся каналы изменяется согласно маршруту, что приводит к формированию в заготовках различной структуры.

Методом РКУ-прессования проводят измельчение структуры металлов и сплавов. Однако пока что удается достигать размера зерен в интервале до 100 нм только в отдельных частях заготовки. Обычно размер зерен на 100–150 нм больше, чем получается при деформации кручением. Например, низкоуглеродистая сталь при обработке РКУ-прессованием при  $500^\circ\text{C}$  имела размер зерен приблизительно 300 нм.



**Рис. 2.6.** Маршруты ориентации заготовки при РКУ-прессовании:  
*a* — ориентация заготовки неизменна при всех проходах;  
*б* — поворот заготовки на  $90^\circ$  после каждого прохода;  
*в* — поворот заготовки на  $180^\circ$  после каждого прохода

Необходимо остановиться на еще одном способе формирования наноструктур в массивных образцах — всесторонней ковке. Данный метод заключается в использовании многократного, до 20 раз, повторения операций свободнойковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия (рис. 2.7). В этой технологической схеме однородность деформации по сравнению с РКУ-прессованием или кручением ниже. Однако поскольку обработку начинают с повышенных температур, данный способ позволяет получать наноструктурное состояние в достаточно хрупких материалах. Как правило, процесс всестороннейковки ведут при температурах пластической деформации в интервале  $(0,3-0,6)T_{пл}$ . По мере увеличения процента деформации температура может снижаться.

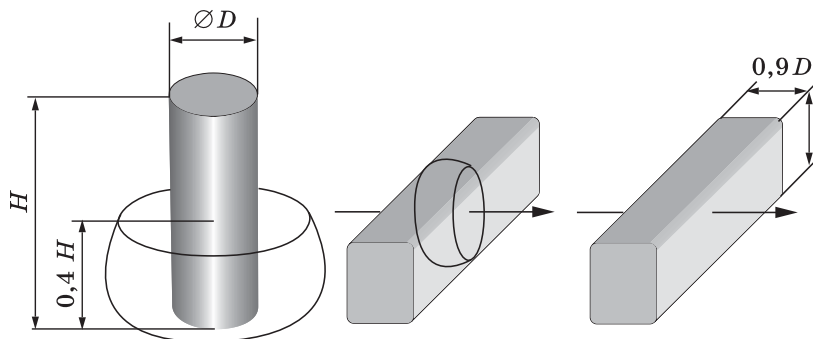


Рис. 2.7. Схема всестороннейковки

Методом всестороннейковки были получены наноструктуры с размером зерна до 100 нм в титане, ряде титановых сплавов ВТ8, ВТ30, Ti-6% Al-32% Mo, сплавах на основе магния Mg-6% Zr, высокопрочных высоколегированных никелевых сплавах и др.

Методы ИПД обладают рядом несомненных преимуществ:

- возможность получения массивных материалов, в том числе и сложных профилей с наноструктурой, в одну стадию;
- возможность создания непрерывного процесса на базе РКУ-прессования.

Ряд недостатков методов ИПД могут быть преодолены по мере совершенствования технологии:

- небольшой размер продукта;
- неоднородная микроструктура конечного материала;
- сложное и дорогостоящее технологическое оборудование.

Однако узкий круг материалов, в которых можно сформировать наноструктурное состояние этими методами, может быть непреодолимым недостатком, ограничивающим область применения ИПД.

### 2.1.3. Получение наноматериалов механическим воздействием различных сред

Методы получения наноматериалов с использованием механического воздействия различных сред в последнее

время активно разрабатываются. К ним относятся кавитационно-гидродинамический, вибрационный способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком и детонационный синтез.

Целью кавитационно-гидродинамического метода является получение суспензий нанопорошков в различных дисперсионных средах.

*Кавитация* — от лат. слова «cavitas» (полость) — образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков или каверн), заполненных газом, паром или их смесью. Кавитации возникают в результате местного понижения давления в жидкости, которое может происходить либо при увеличении ее скорости (гидродинамическая кавитация), либо при прохождении акустической волны большой интенсивности во время полупериода ее интенсивности (акустическая кавитация). Перемещаясь в область потока с более высоким давлением или во время полупериода сжатия, кавитационный пузырек захлопывается, излучая при этом ударную волну.

Кавитационные эффекты, вызванные образованием и разрушением газовых микропузырьков в жидкости в течение  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  с при давлениях порядка 100–1000 МПа, приводят к разогреву в ходе процесса диспергируемого материала. Ударное воздействие, вакуум, повышенная температура вызывают измельчение твердого вещества. Образующиеся при диспергировании частицы имеют тенденцию к коагуляции. С целью предотвращения агрегирования и обеспечения равномерного распределения частиц в объеме жидкости используют поверхностно-активные вещества.

Разрушающее действие кавитационных ударов используется также в способе измельчения материалов ультразвуком.

При периодическом чередовании сжатия и разрежения жидкости или газа с частотой выше 16000 колебаний в секунду образуются ультразвуковые волны. При этом в среде, где распространяются ультразвуковые колебания, возникает давление акустической волны, избыточное по отношению к атмосферному давлению. Звуковое давление может достигать десятков атмосфер. В жидкой среде разрежение, создаваемое звуковой волной, приводит также к возникновению кавитации, т. е. образованию разрывов из-за действия на

жидкость растягивающих усилий. В момент растяжения жидкости создается газовый пузырек, который будет стремительно расти, а затем в фазе сжатия звуковой волны мгновенно захлопнется (сомкнется). При таком захлопывании генерируются ударные волны, создающие давление до 1000 МПа, что вполне достаточно для механического разрушения близлежащих твердых поверхностей.

В измельчение твердых частиц определенным вклад вносит также их соударение друг с другом и трение о жидкость, так как под воздействием ударной волны они приобретают весьма значительное ускорение, начиная двигаться в жидкости с высокой скоростью.

Вибрационный метод получения наноматериалов основан на резонансной природе эффектов и явлений. Это обеспечивает минимальные энергозатраты при проведении процессов и высокую степень гомогенизации многофазных сред. Принцип действия заключается в том, что сосуд с диспергируемым веществом подвергается вибрационному воздействию с определенной частотой и амплитудой.

Для получения наносред используется еще один вид механического воздействия — ударная волна. Методом ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа и длительности ее воздействия 10–20 мкс получают порошки наноалмазов со средним размером частиц 4 нм.

Также ударно-волновое воздействие применяется для дробления пористых структур. Исследования, проведенные на системе  $ZrO_2-Y_2O_3$ , показали, что ударная волна приводит к полному разрушению исходных пространственных образований до осколков размером менее 100 нм, при этом зерна имеют величину порядка 10 нм.

Методом детонационного синтеза также можно получать наночастицы алмаза. В способе используется энергия взрыва, позволяющая достигать давления в сотни тысяч атмосфер и температуру до нескольких тысяч градусов. Данные условия соответствуют области термодинамической устойчивости фазы алмаза. С целью достижения заметного выхода алмазного порошка используются смеси тринитротолуола и гексагена в соотношении по массе 50:50 или 60:40, создаю-

щие давление в детонационной волне 15 ГПа, температуру — 3000 К. Детонационный синтез проводится в специальных камерах, вмещающих от десятков граммов до нескольких килограммов исходной смеси. Для предотвращения окисления алмазных частиц и их превращения в графит камеры заполняются инертным или углекислым газом. Собственно синтез длится 0,2–0,5 мкс. С целью удаления сажи и других примесей после взрыва конденсированные продукты обрабатываются в горячих кислотах, затем многократно промываются и высушиваются. Выход алмазного порошка составляет 8–9% от исходной массы взрывчатых веществ. Основная доля получаемого продукта имеет размер 4–5 нм.

Кроме наноалмазов детонационный синтез используется для получения нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn, а также различных форм углерода. Исходными веществами в методе могут быть пористые металлы, соли или гели гидроксидов металла. При взрыве на первом этапе происходит сжатие и прогрев высокопористого металла или протекает реакция разложения исходного соединения до оксида, а затем материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры.

В том случае, когда в качестве исходного вещества используются металлы, применяется окисляющая атмосфера (например,  $O_2 + N_2$ ). Тогда на стадии разлета происходит горение металла с образованием нанооксида. Размер частиц оксида обычно более 50 нм. Этим способом возможно получение нитевидных кристаллов MgO со средним диаметром 60 нм и отношением длины к диаметру порядка 100.

Если в качестве исходных материалов используется химическое соединение, то применяется нейтральная по отношению к получаемому материалу газовая или жидкая среда. Благодаря этому, происходит быстрое охлаждение вещества, стабилизируются высокотемпературные и метастабильные фазы.

В состав взрывчатых веществ входит углерод, который принимает активное участие в процессе синтеза. Поэтому среди продуктов взрыва находится углерод в виде различных образований сложной морфологии: нанотрубок, воронок, по-

лых сферических частиц, пластинок. Также продукты синтеза плакируются слоем углерода толщиной 10–20 нм.

Методы механических воздействий обладают рядом достоинств:

- высокая производительность;
- возможность утилизации отходов;
- возможность создания защитных оболочек в ходе диспергирования.

Однако к недостаткам методов можно отнести:

- загрязнение продукта материалами рабочих сред;
- необходимость специального сложного оборудования.

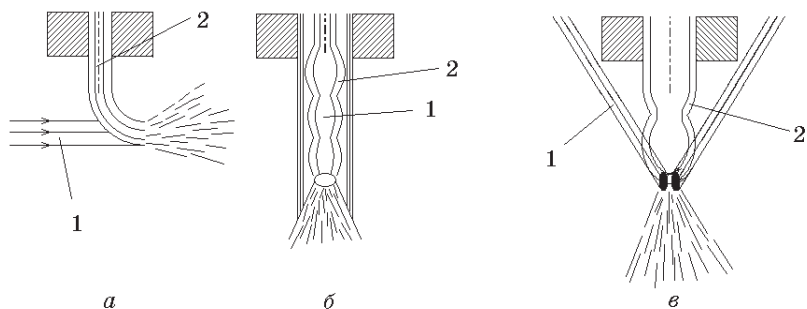
## 2.2. Методы физического диспергирования

Группа физических методов получения наноматериалов включает методы распыления, процессы испарения-конденсации, вакуум-сублимационную технологию, методы преобразований в твердом состоянии.

### 2.2.1. Получение наноматериалов распылением расплавов

Одним из наиболее распространенных является метод **распыления струи расплава жидкостью или газом**. Суть метода заключается в том, что тонкая струя жидкости подается в камеру, где разбивается в мелкие капли потоком сжатого инертного газа или струей другой жидкости. Принципиальные схемы осуществления этого процесса приведены на рис. 2.8. Наиболее распространено диспергирование потоком газа или жидкости, направленным к оси потока металла под углом  $90^\circ$  (рис. 2.8, *а*). Возможно также распыление струи расплава соосно обтекающим потоком газа (рис. 2.8, *б*) и обтекающим потоком газа, направленным под некоторым углом к оси потока (рис. 2.8, *в*).

В этом методе в качестве рабочих газов используются аргон или азот; в качестве разбивающих жидкостей — вода, спирты, ацетон, ацетальдегид.

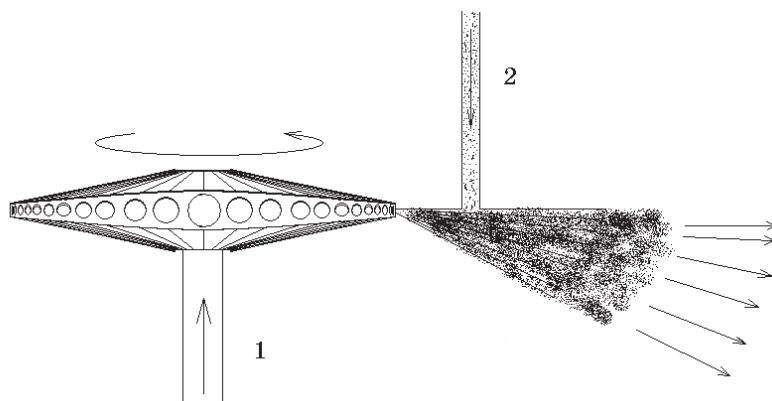


**Рис. 2.8.** Схемы распыления струи расплава: *а* — газовый поток, направленный перпендикулярно струе расплава; *б* — распыление соосным газовым потоком; *в* — газовый поток, направленный под углом к струе расплава; 1 — разбивающий газовый поток, 2 — диспергируемый поток расплава

Строго говоря, распад струи жидкости в результате воздействия на нее диспергирующего потока — это сложный физический процесс. Основную роль в нем играют аэродинамические силы, определяемые в первую очередь относительной скоростью перемещения диспергирующего вещества и его плотностью. Этим силам в начальной стадии противостоят поверхностное натяжение и вязкость расплава, которые удерживают струю диспергируемого материала от распада. Механизм диспергирования струи жидкости заключается в ее последовательном дроблении сначала на первичные капли, а затем в дроблении этих капель на вторичные, более дисперсные частицы.

В отличие от диспергирования газами распыление жидкостями характеризуется прежде всего значительно более высокой плотностью этой среды. Данный факт влияет на величину кинетической энергии потока жидкости. Высокая плотность разбивающей жидкости обеспечивает также сохранение ее высоких скоростей на существенно больших расстояниях от среза сопла, что позволяет в широких пределах изменять взаимное расположение струй и облегчает конструирование устройств для распыления. Одна из возможных схем диспергирования, например, металлического расплава жидкостью представлена на рис. 2.9. Рабочая жидкость подается через отверстия в круглом диске, который вращается с большой скоростью.





**Рис. 2.9.** Способ распыления металлического расплава струей жидкости: 1 — рабочая жидкость; 2 — струя жидкого металла

Необходимо, однако, отметить, что при контакте струи жидкости с горячим диспергируемым расплавом неизбежен процесс интенсивного испарения как вокруг струи расплава, так и вокруг каждой распыленной частицы. Соответственно диспергирование осуществляется фактически не жидкостью, а перегретым сжатым паром.

С целью получения наноматериалов с размером частиц менее 100 нм струю распыляют сильно охлажденным газом или жидкостью и создают дополнительный температурный градиент, охлаждая осадительную поверхность. На размер порошка оказывает воздействие рабочее давление разбивающей струи: чем больше давление, тем меньше размер частиц диспергируемого материала. Также, на гранулометрический состав и морфологию частиц порошка оказывают влияние температура расплава во время распыления и площадь поперечного сечения его струи.

Данным методом можно получать порошок с размером частиц 50–100 нм. Форма частиц распыленного материала обычно бывает каплеобразная или сферическая. Однако при больших скоростях охлаждения возможно образование частиц с неправильной формой.

Примесный состав полученного порошка в основном определяется чистотой исходного материала. Однако в ходе диспергирования возможно загрязнение продукта веществами-распылителями: азотом, инертными газами, а в случае применения органических веществ — углеродом. Использование воды может привести к образованию на частицах оксидной пленки.

Способы двойного и центробежного распыления являются более усовершенствованными разновидностями метода и активно применяются в настоящее время.

Суть способа двойного распыления заключается в насыщении расплава металла растворимым газом при высоком давлении и последующем распылении такого расплава другим, нерастворимым газом. В ходе остывания пересыщенного газом капле происходит взрывное выделение растворенного газа и разрыв полужатвердевшей капли на более мелкие частицы. Таким образом, происходит двойное распыление материала. Этим способом можно получить порошки размером от 1 до 10 нм.

В способе центробежного распыления нанопорошок получается в результате разбрызгивания расплавленного материала в неокислительной атмосфере центробежной силой. Во время плавки (как правило, в электродуговой печи или в низкотемпературной плазме) расходуемый электрод (рис. 2.10) вращается с большой скоростью. С поверхности подплавляемого торца быстро вращающегося электрода разлетаются капли жидкости, превращаясь при затвердевании в дисперсный порошок.

Важным преимуществом процесса распыления под действием центробежных сил является возможность реализации дисперги-

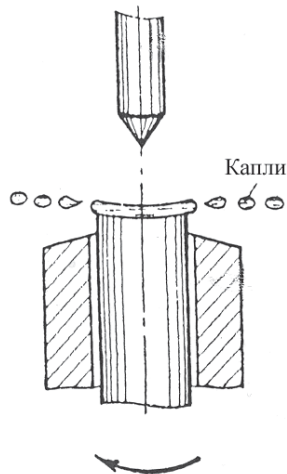


Рис. 2.10. Схема распыления расплава под действием центробежных сил (метод вращающегося электрода)

рования в инертном газе или вакууме. С помощью регулирования атмосферы в печи можно диспергировать тугоплавкие металлы, а также металлы, имеющие сильное сродство к кислороду. Размеры частиц, получаемых этим методом — около 100 нм.

Еще одним способом формирования наноструктур является закалка из жидкого состояния или спиннингование, которое заключается в получении тонких лент с помощью быстрого, не менее  $10^6$  К/с, охлаждения расплава на поверхности вращающегося барабана.

Непосредственно после закалки из жидкого состояния возможно получение различных структур, а именно:

- образование однофазной или многофазной наноструктуры непосредственно в процессе спиннингования;
- неполная кристаллизация в ходе закалки и образование аморфно-кристаллической структуры.

В том случае, когда кристаллизация проходит полностью, возникают ячеистая или дендритно-ячеистая структуры. Последняя по внешнему виду схожа с аморфно-кристаллическим состоянием, в котором равноосные кристаллические образования окружены аморфной матрицей.

Способом спиннингования были получены нанокристаллические ленты из  $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ , аморфно-кристаллические ленты составов Ni–P, Al–Cr–Ce–Co и др. Обычно размер зерна в образцах составляет 5–12 нм, а, например, в аморфно-кристаллическом сплаве Ni–P кристаллические включения имели величину порядка 6 нм.

Несомненными преимуществами метода распыления являются:

- высокая производительность и экономичность;
- широкий диапазон веществ, которые можно получать в наносостоянии этим методом.

К недостаткам метода можно отнести:

- как правило, широкое распределение частиц по размерам;
- необходимость специального оборудования;
- необходимость защиты порошков от окисления в процессе получения.

### 2.2.2. Получение наноматериалов методом испарения-конденсации

Все методы испарения-конденсации основаны на синтезе нанообъектов путем быстрой смены агрегатного состояния вещества, т. е. в результате фазовых переходов пар — твердое тело или пар — жидкость — твердое тело. Другими словами, сущность метода состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, а затем резко охлаждается. Если классифицировать методы испарения-конденсации по варианту нагрева испаряемого материала, то различают: резистивный, лазерный, плазменный, электрической дугой, индукционный, ионный способы. Кроме того, процесс испарения-конденсации можно проводить в вакууме или среде нейтрального газа, а также применять различные способы охлаждения.

Испаряемое вещество обычно помещается в тигель или лодочку из тугоплавких, химически инертных материалов: вольфрама, тантала, графита или стеклогуглерода (рис. 2.11). Также возможно бестигельное испарение с помощью мощных импульсов тока, лазерного или плазменного нагрева. При этом чистота конденсата повышается.

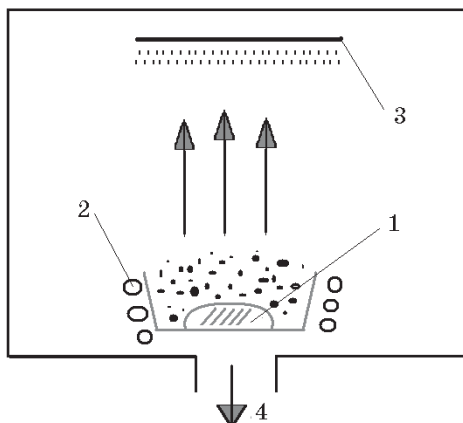


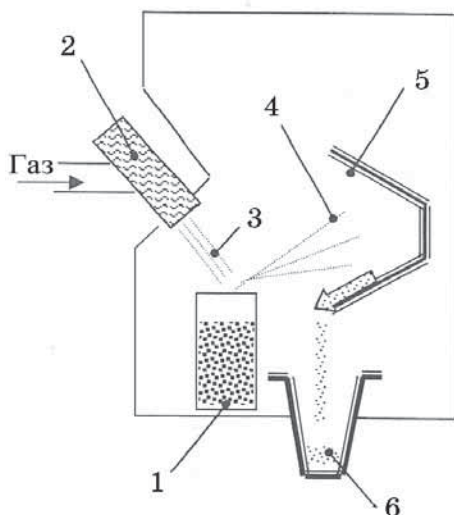
Рис. 2.11. Схема установки для получения нанопорошка методом испарения-конденсации: 1 — испаряемое вещество; 2 — нагреватель; 3 — осадительная поверхность; 4 — откатка сосуда

Для производства наночастиц металлов широкое распространение получила плазменная технология.

*Плазма — частично или полностью ионизированный газ, образующийся в результате термической ионизации атомов и молекул при высоких температурах. Различают слабо ионизированную или низкотемпературную плазму, умеренно ионизированную и полностью ионизированную или высокотемпературную плазму. В технологических процессах обычно используют низкотемпературную плазму, получаемую при температурах 2000–20000 К и диапазоне давлений  $10^{-5}$ – $10^3$  МПа.*

Для генерации плазмы используются электродуговые, высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны большой мощности, которые нагревают газ до очень высоких температур. Стабильную плазму низкого давления можно получить, используя инертный газ с добавкой водорода.

На рис. 2.12 приведена схема установки для получения нанопорошков способом плазменной струи. Нагрев и испарение диспергируемого материала достигаются за счет энергии струи низкотемпературной плазмы, выбрасываемой из плазмотрона. Испаряемое вещество вводится в зону плазмы в виде порошка либо расходоуемого электрода (анода). Образуется сильно разогретый газ, скорость охлаждения которого имеет решающее значение для дисперсности, структуры порошка и, отчасти, производительности самого процесса. Конденсация диспергируемого вещества в плазменных процессах производится потоком газа-охладителя и охлаждаемыми поверхностями. Данный прием позволяет получать температурный градиент более  $10^5$  °С/м, который достаточен для порошков тугоплавких металлов с размерами частиц 5–100 нм. При скоростях охлаждения  $10^5$ – $10^8$  °С/с можно получать порошки Al с размером частиц 0,5–50 нм и удельной поверхностью  $S_{уд}$   $(70 \div 30) \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. Также этим методом можно получать различные керамические и интерметаллидные материалы, например нитрид бора при его синтезе из парогазовой фазы, содержащей  $BBr_3$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ; карбид титана (исходные фазы  $TiCl_4$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ); композиции Ti–Mo–C и Fe–Ti–C (исходные вещества  $TiCl_4$ ,  $MoCl_5$ ,  $Fe(CO)_5$ ). Форма частиц,



**Рис. 2.12.** Схема установки для получения нанопорошка методом плазменной струи: 1 — тигель с образцом; 2 — плазмотрон; 3 — плазма; 4 — зона конденсации; 5 — пластинчатые сборники наноматериала с водяным охлаждением; 6 — емкость для сбора продукта

получаемых в плазме, преимущественно сферическая, иногда с присутствием частиц с ярко выраженной огранкой.

Большим достоинством данного метода является возможность стабильного испарения материалов, имеющих высокую температуру плавления и низкое давление паров, таких как вольфрам, молибден, тантал, оксид кремния, углерод. При этом не до конца решенными остаются вопросы фокусировки плазменной струи при давлениях ниже 25 кПа и ненадежность функционирования плазменной пушки в длительных режимах нагревания, что снижает эффективность этого способа получения наноматериалов.

Применение комбинированной плазмы позволяет более эффективно испарять диспергируемое вещество. В методе используются две плазмы: первая — постоянного тока для разогрева материала, вторая — плазма высокочастотного разряда, которая осуществляет плавление и испарение исходного

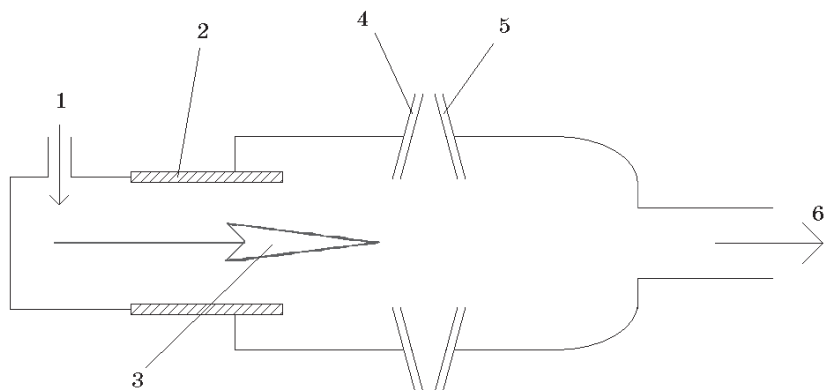
крупного порошка или стружки. Этот способ позволяет получать порошки многих металлов и металлических соединений с частицами сферической формы с размером более 50 нм.

Применение лазерного нагрева позволяет избежать недостатка, присущие плазменному методу, при сохранении уровня рабочих температур. С помощью этой технологии испарения получены нанопорошки Ti, Ni, Mo, Fe, Al со средним размером частиц в несколько десятков нанометров.

*Лазер — оптический квантовый генератор; является источником оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии. Лазеры бывают газовые, жидкостные и твердотельные.*

Электродуговое расплавление является одним из эффективных способов получения нанопорошков металлов. Схема реактора с электродуговым плазмотроном постоянного тока приведена на рис. 2.13.

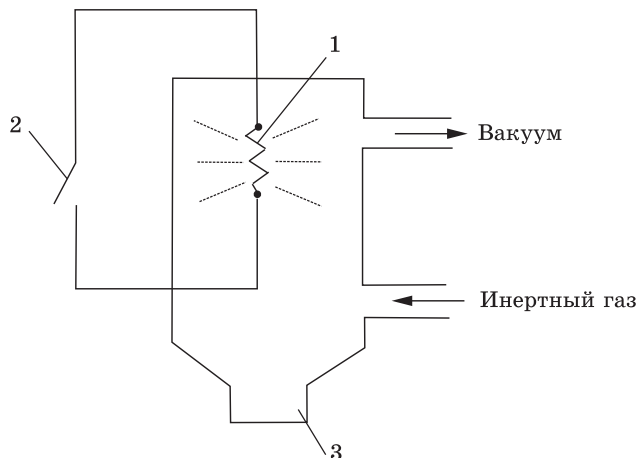
Первоначально использовалась инертная атмосфера. Однако очень эффективным оказалось применение смешанной, инертно-водородной среды, например Ar-H<sub>2</sub>. В этом случае происходит взаимодействие металла с атомарным во-



**Рис. 2.13.** Схема реактора с электродуговым плазмотроном постоянного тока: 1 — ввод плазмообразующего газа; 2 — электроды; 3 — плазма; 4 — ввод дисперсного вещества; 5 — ввод запального холодного газа; 6 — вывод продукта

дородом, растворимость которого намного выше, чем молекулярного. Пересыщение расплава водородом приводит к ускорению испарения металла. Производительность процесса возрастает в  $10-10^4$  раз по сравнению с традиционным вариантом. Метод используется для получения нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu и других металлов, а также двойных композиций, например Fe-Cu, Fe-Si. Форма частиц близка к сферической.

Еще одним вариантом метода испарения-конденсации является электрический взрыв проводников. В этом методе тонкие проволочки металла диаметром 0,1–1 мм помещают в камеру, где импульсно к ним подают ток большой силы (рис. 2.14). Продолжительность импульса  $10^{-5}-10^{-7}$  с, плотность тока  $10^4-10^6$  А/мм<sup>2</sup>. При этом проволочки мгновенно разогреваются и испаряются. Процесс проводится в аргоне или гелии при давлении 0,1–60 МПа. Образование частиц происходит в свободном полете. Конденсат металла осаждается на стенках камеры в виде дисперсного порошка. Таким способом получены сферические порошки Fe, Ti, W, Mo, Co с размером частиц 40–100 нм, а также оксидов металлов Al, Ti, Zr с размером частиц 10–50 нм.



**Рис. 2.14.** Принципиальная схема установки для получения нанопорошка взрывом проводника:

1 — проводник; 2 — разрядник; 3 — наполнитель



Как уже отмечалось, методы испарения-конденсации разделяются по рабочей среде и способу охлаждения. Проведение процесса в вакууме эффективно для получения порошков с особыми свойствами, а также для большого числа труднолетучих и тугоплавких материалов. Этим способом получены нанопорошки металлов Ni, Al, Zn, Pb, Mn, Fe, Co, а также порошки сплавов с размером частиц 50–100 нм.

В аппаратах для конденсации паров в среде инертного газа обычно поддерживается давление  $10\text{--}10^2$  Па. В качестве инертного газа используют гелий, аргон, ксенон или, как нейтральный ко многим элементам и веществам, азот. Порошки щелочных и щелочноземельных, т. е. химически активных металлов, изготавливают в среде аргона при давлении около одной атмосферы. Размер получаемых этим способом частиц составляет 10–100 нм.

Применение различных способов охлаждения диспергируемых материалов может быть эффективно, прежде всего, с точки зрения уменьшения размера частиц. Например, конденсация в вакууме на движущийся масляный подслой позволяет получать частицы диаметром 10 нм, а в ряде случаев даже меньше. Продуктом процесса является взвесь порошка в масле, которая часто может применяться и без последующей сепарации. Также этим методом получены аморфные порошки металлов с удельной поверхностью  $10\text{--}25$  м<sup>2</sup>/г.

Для защиты наноматериалов от окисления прибегают к приему конденсации в различные среды. В частности, в последнее время возрос интерес к матричному методу синтеза наночастиц металлов. Сущность способа заключается в конденсации атомов металлов в вакууме на поверхность стационарных или растущих органических пленок-матриц при низких температурах (~77 К). Для испарения металлов в этом случае используется резистивный и электроннолучевой нагрев. В результате образуются очень мелкие частицы размером 1–10 нм либо аморфные осадки. Этим способом получены частицы Cr, Ni, Au в бензольной матрице.

По сравнению с конденсацией металлов на неорганические подложки матричный метод обладает рядом преимуществ. Это — относительно легкое получение металло-орга-

нических композитов, из которых в ряде случаев удастся выделять металлические порошки, а также возможно осуществлять катализ непосредственно в ходе процесса без промежуточных стадий выделения и приготовления катализатора.

Методы испарения-конденсации имеют ряд положительных сторон:

- высокую производительность;
- возможность диспергирования без контакта с оборудованием;
- возможность одностадийного получения пленок, защитных покрытий, эмульсий, композитов.

К недостаткам методов можно отнести:

- необходимость сложного оборудования, высокую трудоемкость;
- использование в качестве исходного вещества уже готовых металлов или материалов нужного состава;
- широкое распределение частиц по размерам;
- трудности контроля химического состава конечного продукта в случае использования механической смеси компонентов;
- окисленность порошков металлов (содержание кислорода около 3–5%).

### 2.2.3. Получение наноматериалов по вакуум-сублимационной технологии

Изменение агрегатного состояния вещества — возгонка — лежит в основе еще одного физического метода получения наноматериалов — **вакуум-сублимационной** технологии. Процесс получения нанопорошков включает три основные стадии. На первой стадии готовится исходный раствор обрабатываемого вещества или нескольких веществ. Вторая стадия — замораживания раствора — имеет целью зафиксировать равномерное пространственное распределение компонентов, присущее жидкости, для получения минимально возможного размера кристаллитов в твердой фазе. Третья стадия — удаление из замороженного раствора кристаллитов растворителя путем его возгонки.

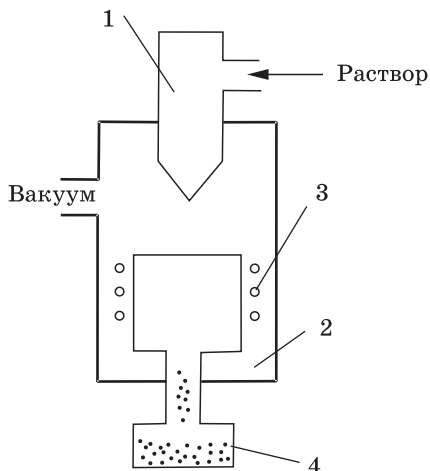
В результате проведения всех технологических операций получается пористое тело, образованное кристаллитами растворенных веществ, слабо связанными между собой посредством «мостов». Незначительное механическое воздействие разрушает пористое тело, в результате чего образуется порошок, размер частиц которого по порядку величины равен размеру частиц растворенных солей, сформировавшихся на стадии замораживания.

Эффективность применения вакуум-сублимационной технологии для получения нанопорошков обусловлена главным образом условиями проведения второго этапа, поскольку именно стадия замораживания раствора исходных веществ предопределяет структуру продукта и его свойства. Так, с повышением скорости замораживания размер образующихся структурных элементов, как правило, уменьшается, а равномерность пространственного распределения компонентов возрастает.

Основными способами замораживания исходного раствора, применяемыми для получения нанопорошков, являются распыление в криогенные жидкости (обычно в жидкий азот), распыление в вакуум (испарительное замораживание), распыление или тонкослойное нанесение раствора на охлаждаемую металлическую поверхность (контактная кристаллизация).

Как показывает практика, лишь двумя последними способами (испарительным замораживанием и контактной кристаллизацией) можно с достаточной эффективностью получать наноматериалы и устойчиво реализовывать технологический процесс.

Испарительное замораживание (или самозамораживание) растворов реализуется за счет интенсивного испарения растворителя в вакууме, при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точке. На рис. 2.15 приведена принципиальная схема получения наноматериалов этим способом. В холодильную установку, где поддерживается рабочее давление 0,05 мм рт. ст. и температура не выше  $-40$  °С, из смесителя подается исходный раствор. При этом струя жидкости диспергируется на капли, которые замораживаются в полете. Образовавшиеся криогранулы заполняют емкость на-



**Рис. 2.15.** Схема установки для получения нанопорошков по вакуум-сублимационной технологии: 1 — смеситель; 2 — вакуумная камера и холодильник; 3 — нагреватель; 4 — накопитель

гревателя, в котором осуществляется процесс сублимации из них растворителя. В результате получается продукт в виде массы сферических гранул, состоящих из растворенного вещества.

Методом вакуум-сублимационной технологии получен наносостоянии широкий спектр материалов: ферриты, оксиды, нитриды, карбиды, соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью и др.

Преимуществами вакуум-сублимационной технологии являются:

- гранулированность продукта, что облегчает его транспортировку при минимальном пылеобразовании и способствует длительному хранению без заметного изменения свойств;
- низкое пылеобразование, что повышает безопасность синтеза наноматериалов;
- благоприятные предпосылки для организации непрерывного производства.

Однако в качестве недостатков необходимо отметить, что:

- ограничения по растворимости сужают перечень получаемых этим методом материалов;
- для проведения процесса сублимации необходимо специальное оборудование.

#### 2.2.4. Получение наноматериалов с использованием твердофазных превращений

В последнее время разработан ряд методов получения наноматериалов, в которых диспергирование осуществляется **в твердом веществе без изменения агрегатного состояния**.

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния является одним из способов получения массивных наноматериалов. Метод заключается в получении аморфного материала, например, закалкой из жидкого состояния, а затем его кристаллизацией в условиях контролируемого нагрева.

Данным способом можно получать наноматериалы, склонные к аморфизации, к которым относятся различные сплавы переходных металлов с неметаллами, например, Fe-B, Fe-Si, Fe-Si-B, Fe-Cr-B, Fe-Mo-Si-B, Ti-Ni-Si, Ni-P, Fe-Cu-Nb-B, а также Se, Fe-Zr, Al-Cr-Ge-Co и др.

Получаемые в результате процесса размеры кристаллитов зависят от природы материала и вида термообработки. Так, размер зерна в селене гексагональной модификации в зависимости от температуры отжига имел величину от 13 до 70 нм, а в сплаве Fe-Mo-Si-B — от 15 до 200 нм.

Метод контролируемой кристаллизации из аморфного состояния имеет ряд неоспоримых достоинств:

- возможность получения пленочных и объемных нано- и аморфно-кристаллических материалов;
- изготовление беспористых материалов.

Однако данный способ имеет весьма существенные ограничения:

- по составам, которые доступны аморфизации;
- по размерам получаемой продукции.

Создание наноструктур возможно также способом облучения сплавов высокоэнергетическими частицами. В результате радиационного воздействия происходит формирование дислокационных петель и их перестройка в субграницы и границы нанокристаллов. Облучение проводится ионами  $Kr^+$  с энергией 1,5 МэВ при температурах 500–700 °С на установке, совмещающей электронный микроскоп и ускоритель ионов. Формирование наноструктуры осуществлено на аустенитных сталях X15N15M3T1 и X16N8M3. Размер зерен наноматериалов составил 20–85 нм.

Измельчение структуры материала до наноразмеров может быть достигнуто способом циклических превращений. Метод заключается в многократных охлаждениях материала до низких температур, например жидкого азота, и последующем медленном нагреве до температур  $(0,4 \div 0,5)T_{пл}$ . Как показали исследования, в сплавах H32 и H2XT1 в метастабильных аустенитных фазах при циклической термообработке осуществляется прямое и обратное  $\alpha$ – $\gamma$ – $\alpha$  мартенситное превращение, которое приводит к появлению множественных разориентировок кристаллитов в каждом исходном зерне. При этом достигается измельчение до 10–20 нм.

При разработке еще одного способа создания наноматериалов использовано упорядочение нестехиометрических соединений. Впервые формирование наноструктуры с помощью атомно-вакансионного упорядочения нестехиометрических соединений было реализовано в карбиде ванадия  $VC_{0,87}$ . Данный карбид является сильно нестехиометрическим соединением и в неупорядоченном состоянии содержит в неметаллической подрешетке до 50% структурных вакансий. В определенный момент при понижении температуры высокотемпературная решетка становится неустойчивой, и в нестехиометрическом материале происходит фазовый переход беспорядок – порядок. Он приводит к образованию упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами. Превращение порядок – беспорядок, если оно является фазовым переходом I рода, сопровождается скачкообразным изменением объема. С другой стороны, процесс упорядочения является диффузионным, и поэтому происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени, для карбидов — нескольких де-

сятков минут. Если охлаждение осуществлять быстро, то процесс упорядочения не будет успевать закончиться, и материал останется в метастабильном неупорядоченном состоянии. Поскольку параметры решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз различаются, в материале возникают напряжения, которые с течением времени приводят к растрескиванию кристаллов по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Регулируя размеры кристаллитов упорядоченной фазы, можно получить нанопорошки нестехиометрических соединений.

Данным способом получены нанопорошки карбида ванадия  $VC_{0,87}$ , в которых кристаллиты имели форму искривленных лепестков с диаметром 400–600 нм и толщиной 15–20 нм.

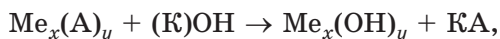
## 2.3. Методы химического диспергирования

Методы синтеза наносред с помощью химических реакций весьма разнообразны. Представляется обоснованным разделить их на три группы. К первой относятся методы, в которых диспергирование происходит в ходе химического превращения.

Во вторую включены методы, основанные на различных вариантах электрохимических реакций. К третьей группе относятся методы, в определенной степени сочетающие химические и физические превращения.

### 2.3.1. Получение наноматериалов с использованием химических реакций

Широко используемым является метод осаждения, который заключается в осаждении гидроксидов металлов из растворов их солей с помощью осадителей. В качестве последних используются щелочные растворы, например  $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$  и др. В общем виде процесс соответствует следующей реакции:



где А — анионы:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

К — катионы:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ;

$x$ ,  $y$  — коэффициенты.

Путем регулирования рН и температуры раствора возможно создание оптимальных условий осаждения для получения наноматериалов, при которых достигаются большие скорости кристаллизации и, соответственно, образуется высокодисперсный гидроксид. Полученный осадок промывают, сушат, прокалывают и, при необходимости, восстанавливают.

Нанопорошки металлов, полученные данным методом, имеют размер частиц от 10 до 150 нм. Варьируя параметры процесса осаждения, можно изменять размер, а также получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой, неправильной формы.

С целью синтеза сложных гидроксидных соединений металлов используется способ соосаждения. В этом случае в реакционный сосуд одновременно из различных емкостей подают осадитель и смешанный раствор солей металлов. При постоянном перемешивании, а при необходимости, и нагреве, протекает химическая реакция:



где А — анионы;  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}''$  — катионы разных металлов и щелочи, соответственно;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  — коэффициенты.

Далее, аналогично методу осаждения, порошок тщательно отмывают от растворенных анионов, сушат, а затем подвергают термическому разложению и (или) восстановлению.

Данный метод позволяет получать сложные кислородсодержащие соединения с заданным соотношением катионов, что приводит к повышенной растворимости металлов друг в друге в конечном продукте.

К этому же методу можно отнести осаждение в эмульсиях, создаваемых несмешивающимися растворами. Таким образом можно получать наночастицы, покрытые слоем органических молекул. Например, для синтеза наночастиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с оболочкой использовался водный раствор  $\text{FeCl}_2$  концентрацией 0,01 моль/л, додецилбензол сульфат нат-



рия и бензол. Эмульсия получалась при интенсивном перемешивании жидкостей. Для осаждения в органической среде соединений железа добавлялся NaOH. Средний размер частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , покрытых слоем органических молекул, по данным просвечивающей электронной микроскопии составлял 2,1 нм.

Путем осаждения и соосаждения в наносоостоянии можно получать оксидные, металлические и металлооксидные порошки, композиции на их основе, ферриты и соли (например,  $\text{BaTiO}_3$ ) с частицами разной формы, химического и фазового составов, дисперсностью, распределением по размерам. Кроме того, материалы, синтезированные этими методами, характеризуются высокой химической однородностью и реакционной способностью.

Получение нанопорошков методом гетерофазного взаимодействия основано на замещении катионов или анионов твердой фазы на ионы окружающей жидкой среды. Метод используется для получения композиционных частиц, в частности, наночастиц одного материала, покрытых слоем другого. Например, наночастицы CdS, покрытые слоем PbS, получали при частичном замещении ионов кадмия на ионы свинца. Для этого стабилизированные поливинилпирролидон наночастицы CdS помещали в раствор, содержащий катионы  $\text{Pb}^{2+}$ . В зависимости от концентрации  $\text{Pb}^{2+}$  и времени взаимодействия можно заместить часть или весь кадмий на свинец. Для наночастиц CdS размером 6 нм процесс их полного превращения в PbS заканчивался за 2 часа.

Метод позволяет также получать различные металлические порошки с размером частиц 10–100 нм, если осуществлять взаимодействие твердой соли металлов с раствором щелочи. Например, размер частиц нанопорошка Ni, полученного таким образом, составил 20 нм. Форма конечных наночастиц металлов определяется в данном методе морфологией кристаллов исходных твердых солей.

Первоначально золь-гельный метод был разработан для получения порошка железа. Способ заключается в осаждении из водных растворов нерастворимых металлических соединений в виде геля и последующем их восстановлении. Как показывает практика, в ходе процесса осуществляется хими-

ческая очистка продукта. Например, содержание Fe в конечном порошке составляет 98,5–99,5%. В качестве исходных веществ используются соли железа, а также отходы металлургического производства: лом металлов или отработанный травильный раствор. Использование вторичного сырья предоставляет возможность производства чистого и относительно дешевого нанопорошка железа.

Данным методом можно получать и другие классы материалов в наносостоянии: оксидную керамику, сплавы, соли металлов.

В золь-гель методе сначала получают золь, а после сушки — гель, который может использоваться непосредственно для получения пленок или монолитных изделий. Весьма эффективно применение геля в качестве связки в технологиях производства керамики, что не только облегчает формование, но и снижает температуру обжига. Но чаще этим методом из геля получают нанопорошки.

В свою очередь, золь можно получить гидролизом солей слабых оснований ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ). Например, нанопорошок оксида титана был получен гидролизом титанил-сульфата. С целью сдерживания процессов взаимодействия наночастиц с окружающей средой воду можно заменить на органическую среду.

Способ, в котором водорастворимые соли распределяются в матрице из геля поливинилового спирта, считается вариантом золь-гель метода. Последующее прокаливании приводит к разложению солей и образованию ксерозолей соответствующих оксидов. *Ксерогель (от греческого xeros — сушить, высушенный гель) — пористое тело, имеющее очень большую удельную поверхность (до  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и обладающее высокой адсорбирующей способностью.*

Фактически здесь реализуется процесс образования полимерного защитного слоя вокруг наночастиц, что способствует сохранению их размера и свойств.

В качестве преимуществ методов осаждения можно отметить:

- простоту аппаратного оформления, экономичность;
- возможность регулирования свойств конечных порошков в ходе их получения;

- возможность получения двойных и тройных композиций с равномерным распределением компонентов;
- высокую чистоту конечного продукта.

Однако методы осаждения обладают и рядом недостатков:

- многостадийность процесса;
- потеря части продукта в гелевом осадке;
- как правило, невысокая производительность.

Наиболее сложной и длительной стадией методов осаждения является процедура промывки и фильтрации осадка. Для преодоления данной проблемы были разработаны способы **испарения растворителя**. Суть этих процессов заключается в распылении раствора в виде небольших капель и удалении с высокой скоростью из них растворителя. При понижении температуры охлаждающей среды размер получаемых частиц уменьшается, но не монотонно. В интервале 233–243 К наблюдается скачкообразное уменьшение размера до некоторого предела (около 100 нм), который при дальнейшем понижении температуры изменяется незначительно. При этом скорость замораживания составляет 5–8 мм/с. С увеличением скорости охлаждения распределение частиц по размерам становится все более узким. Монодисперсной система становится при достижении скорости охлаждения 30–59 К/с. Согласно теории, криохимическим методом можно получать наночастицы размером 0,5–5 нм.

Разработано несколько способов испарения растворителя.

Одним из них является **криогенная технология**. Способ заключается в том, что готовится раствор необходимого состава, который распыляется в камеру с криогенной средой, например жидким азотом, и быстро замораживается. На следующем этапе давление газовой среды уменьшается до значений ниже тройной точки равновесия диспергируемой системы, а температура повышается для возгонки растворителя. В результате получается продукт, состоящий из тончайших пористых гранул. Дальнейшая их обработка зависит от назначения конечного порошка. Путем прокаливания гранул на воздухе можно получить оксиды, восстановлением — порошки металлов, например Cu, W и их сплавы; селективным восстановлением — смесь оксидов и металлов, например Cu–ThO<sub>2</sub>.

Суть способа сублимационной сушки заключается в распылении водного раствора соли металла в органическую жидкость, в которой поддерживается низкая температура. При этом осуществляется мгновенное замораживание. Затем из осадка в условиях низких температур и пониженного давления возгонкой удаляется вода. Конечный продукт получается после термического разложения. В результате данного процесса формируется высокая площадь поверхности наноматериалов. Этим способом получен, например, наноксид никеля, легированный литием, который используется в топливных элементах.

В способе испарительного терморазложения раствор соли металла распыляется в окружающую атмосферу, нагретую до высокой температуры. В результате этого процесса происходит испарение растворителя и термическое разложение соли металла. С целью использования теплоты, выделяющейся при сгорании, в качестве растворителя применяют горючие вещества, например спирты. Способ позволяет получать в одну стадию нанопорошки ферритов и оксидов сложного состава, которые в дальнейшем используются для производства высококачественной керамики.

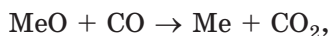
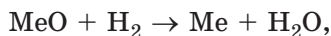
Способы испарения растворителя позволяют получать нанопорошки металлов и различных соединений с очень маленьким размером частиц и высокой удельной поверхностью. Однако их общим недостатком является необходимость сложного оборудования и специального подбора сред.

Как следует из названия, методы восстановления заключаются в получении наноматериала, чаще всего металла, путем восстановления его из исходных кислородсодержащих соединений. Процесс восстановления может быть также конечным этапом получения нанопорошков металлов другим методом.

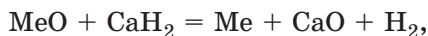
Одним из наиболее распространенных и экономичных способов получения наноматериалов является восстановление оксидов и других твердых соединений металлов. В качестве восстановителей используются газы — водород, монооксид углерода, конвертированный природный газ; твердые восстановители — углерод (кокс, сажа), металлы (натрий, калий), гидриды металлов. Исходным сырьем могут быть оксиды, гидроксиды, другие химические соединения метал-

лов, руды и концентраты после соответствующей подготовки (обогащение, удаление примесей и т. п.), отходы и побочные продукты металлургического производства. Размер и форма синтезируемого порошка зависят от состава и свойств как исходного материала, так и восстановителя, а также температуры и времени восстановления.

Путем взаимодействия оксидов металлов с газами ( $H_2$ , CO) и углеродом получают металлы: Fe, W, Ni, Re, Mo, Cu, Co. Данным процессам восстановления соответствуют реакции:



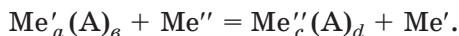
Использование в качестве восстановителей гидридов возможно для получения нанопорошков Zr, Ta, Hf, Cr, Nb. В этом случае химическая реакция протекает по схеме:



где MeO — оксид металла.

Для получения наноматериала высокой чистоты необходимо применение реагентов, содержащих мало примесей, поскольку чистота конечного продукта в значительной степени зависит от чистоты исходного сырья и восстановителя.

Способом металлотермии получают Pt, Ag, Cu, Zn, Co, Ni, Fe, Mo, Cr. Процесс восстановления проводится в присутствии нафталина в безводных средах и соответствует следующей реакции:



Средний диаметр частиц, получаемых данным способом, у Au, Ag, Pt составляет 10 нм, для других металлов — около 30 нм. Распределение частиц по размерам узкое. Получаемые порошки пирофорны, поэтому для их защиты необходимо предпринимать специальные меры.

Химическое восстановление металлов из растворов заключается в восстановлении ионов металла из водных растворов

их солей такими восстановителями, как  $H_2$ ,  $CO$ , гидразин, гипофосфит, формальдегид и др.

Если в качестве восстановителя используется газообразный водород или монооксид углерода, то процесс проводится при повышенных температурах (около  $200\text{ }^\circ C$ ) и высоких давлениях (более  $5\text{ МПа}$ ) в автоклавах. Исходным сырьем в этом случае являются растворы сернокислых или аммиачных солей соответствующих металлов. Данным способом получены порошки  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Ag$  и композиции на их основе.

Существует возможность получения нанопорошков металлов из растворов солей с использованием сильных восстановителей: гидразин, гипофосфит, формальдегид и др. Таким способом произведены нанопорошки  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cu$  и композиции на их основе с частицами сферической формы размером менее  $5\text{ нм}$ .

Существенно затрудняют получение нанопорошков металлов и сплавов их высокая реакционная способность, а в некоторых случаях и пирофорность. Получение наночастиц на носителях является одним из возможных способов снижения реакционной способности материала. В качестве носителя могут использоваться, например, активированные угли, которые пропитываются растворами солей металлов. В случае получения двухкомпонентной системы нанесение исходных веществ возможно двумя методами: пропитка смесью растворов и последовательная пропитка растворами разных солей. Этим методом после проведения восстановительного отжига при температуре около  $1073\text{ К}$  получены сплавы  $Fe-Ni$  и  $Fe-Co$ . Если температуры восстановления более низкие, происходит образование фаз чистых металлов. Размер частиц получаемых порошков составляет от  $10$  до  $300\text{ нм}$ .

Достоинства методов восстановления определяются возможностью:

- получения порошков сплавов с содержанием компонентов от  $0$  до  $100\%$ ;
- получения как гомогенного продукта (твердый раствор и химическое соединение), так и гетерогенной системы;
- использования дешевого сырья, экономичностью.

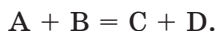
Недостатки методов восстановления:

- ограничение по активности металлов к разным восстановителям;
- загрязнение наноматериалов восстановителем.

Метод **газофазных химических реакций** основан на синтезе наноматериалов в ходе химического взаимодействия, протекающего в атмосфере паров легколетучих соединений. Все многообразие газофазных химических реакций можно, применительно к получению наноматериалов, разделить на реакции разложения, протекающие с участием одного исходного химического соединения:



и реакции между двумя и более химическими соединениями:

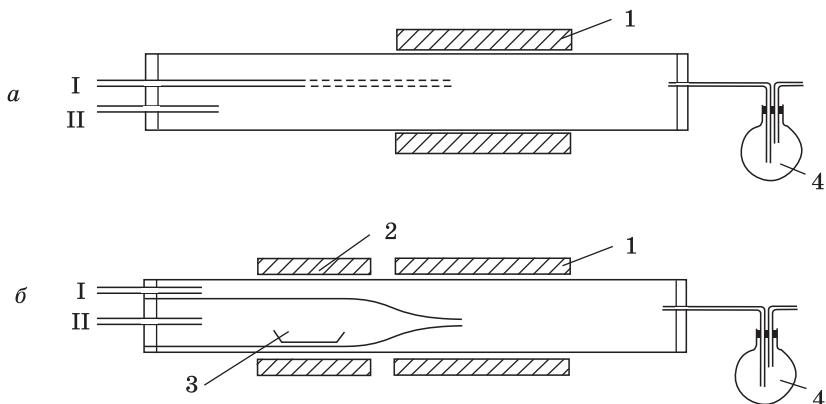


Обязательным условием использования первого типа химических реакций является существование подходящего химического соединения, содержащего все элементы конечного продукта, что встречается нечасто. Поэтому второй тип газофазных реакций является более распространенным.

Для проведения газофазной химической реакции исходные вещества должны быть легколетучими. В качестве исходных соединений используются галогениды, особенно хлориды, металлов; оксихлориды металлов  $MO_nCl_m$ , алкооксиды  $M(OR)_n$ , алкильные соединения  $M(R)_n$ , а также пары металлов и т. д.

Свойства наноматериалов при синтезе этим методом в значительной степени зависят от конструктивных особенностей установки: типа реакционного сосуда, метода нагрева, температурного градиента в системе, температуры реакционной газовой смеси, метода ее введения в реакционный сосуд и ряда других факторов.

С помощью метода газофазных реакций получен ряд веществ, непосредственный синтез которых другими методами связан со значительными трудностями, а именно: бор, газовая сажа, металлы, сплавы, нитриды, карбиды, силициды, сульфиды. Конечный продукт, в зависимости от условий реакции (температуры, скорости подачи реагентов, условий конденса-



**Рис. 2.16.** Схема установки для получения нанопорошков в процессе с внешним нагревом реакционной зоны: *а* — при введении газообразных исходных веществ; *б* — при использовании твердых исходных веществ

ции), может иметь вид пленки, мелких пластинок, нитевидных кристаллов, аморфного осадка или нанопорошков.

Например, для синтеза  $TiB_2$  используется взаимодействие в газовой фазе паров  $Na$  в среде аргона с газовой смесью достаточно летучих хлоридов  $Ti$  и  $B$ . Натрий связывает анионы хлора, а бор взаимодействует с  $Ti$  с образованием порошков диборида титана.

При взаимодействии  $SiCl_4$  и  $SiH_4$  с углеродсодержащим газом образуется  $SiC$ , а азотосодержащим —  $Si_3N_4$ .

Для проведения газофазных химических реакций разработаны различные установки. Одним из наиболее распространенных является процесс с внешним нагревом реакционной зоны. Примеры конструкций реакционных сосудов проточного типа для синтеза порошков представлены на рис. 2.16.

Для введения реакционного газа служат трубки I и II. Печь 1 осуществляет нагрев реакционной зоны. Дополнительная печь 2 служит для подогрева исходного вещества 3 в случае необходимости его испарения непосредственно в реакционном сосуде (рис. 2.16, б). Газообразные продукты реакции попадают в емкости 4, где происходит их охлаждение и

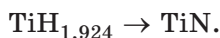


конденсация. Реакционную трубку, как правило, изготавливают из кварца, керамического материала или глинозема.

В газовой фазе при топохимических реакциях можно получать нанодисперсный TiN с размером частиц около 10 нм. Сначала при пропускании газа  $\text{NH}_4\text{Cl}$  над порошком металла при 400 °С образуется гидрид титана:

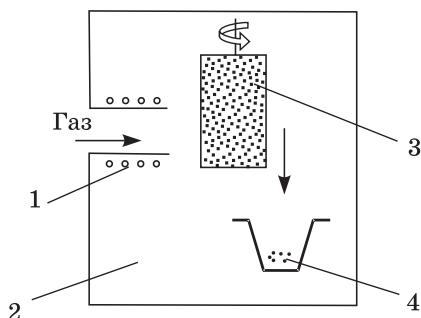


При азотировании гидрида титана в газовой смеси  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$  происходит синтез нитрида титана:



$\text{NH}_4\text{Cl}$  играет роль поставщика водорода при получении гидрида титана, а на стадии синтеза нитрида Ti он активизирует процессы переноса через газовую фазу и препятствует росту частиц.

В этом методе получения проблемой является отделение наночастиц от газовой фазы. Частицы имеют наноразмеры, их концентрация в газовом потоке мала, а температура газа достаточно высокая. Для улавливания наночастиц применяются специальные фильтры, например керамические, электрофильтры, а также центробежное осаждение в агрегатах типа циклонов: циклоны с жидкой пленкой, специальные газовые центрифуги, холодный вращающийся барабан (рис. 2.17).



**Рис. 2.17.** Схема аппарата для получения нанопорошков в ходе газообразных химических реакций: 1 — нагреваемый трубчатый реактор; 2 — рабочая камера; 3 — холодный вращающийся цилиндр; 4 — емкость для сбора порошка

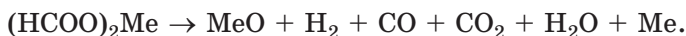
Положительными сторонами метода газофазных реакций являются:

- возможность синтеза ряда уникальных соединений;
- узкое распределение частиц по размерам;
- высокая чистота продукта.

В качестве недостатка метода газофазных реакций можно отметить необходимость использования сложного специального оборудования.

Нанопорошки как различных соединений, так и индивидуальных веществ можно изготавливать с помощью процессов **термической диссоциации или пиролиза**. В качестве исходных реагентов используются соли низкомолекулярных органических кислот: формиаты, оксалаты, ацетаты металлов, а также карбонаты и карбонилы металлов. Диссоциация проводится в температурном интервале 200–400 °С. Иницировать разложение можно различными способами. Чаще всего применяется тепловая энергия, но можно использовать и высокочастотное излучение, лазерное излучение, ионизирующее излучение, поток плазмы, поток электронов, тепло, выделяющееся при трении, и др.

Суммарную реакцию пиролиза формиатов можно представить в общем виде следующим образом:



Реакция восстановления оксидов металлов газами CO и H<sub>2</sub>, выделяющимися при пиролизе, в этом случае рассматривается как вторичная. Согласно данной схеме происходит разложение формиатов Cu и Zn.

В случае получения Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ca на первом этапе происходит разложение формиата:



Однако по мере накопления продуктов этой реакции могут развиваться вторичные процессы окисления. Как следствие, при пиролизе формиатов Ni преобладает выход свободного металла, а формиатов Mn и Fe — оксидов металлов. Формиат кобальта занимает промежуточное положение: образуется 50–60% CoO и 40–50% Co.

Как показали исследования, температуры разложения свежеприготовленных формиатов повышаются в ряду  $\text{Fe} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu}$ . При этом скорости разложения меняются в обратном порядке. На свойства получаемого нанопорошка оказывают влияние время изотермической выдержки, толщина слоя формиата и градиент температуры в реакционной зоне, наличие защитной среды от окисления и др.

При определенных температурных условиях термического распада формиатов возможно образование нанопорошка, каждая частица которого покрыта полимерной оболочкой. Например, при разложении двухводных формиатов железа и никеля образуются частицы, состоящие из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$  с размерами 20 и 50 нм и полимерного покрытия толщиной 3–5 нм, соответственно.

Схему разложения оксалатов  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  можно представить в следующем виде:

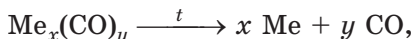


в свою очередь оксалаты  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  диссоциируют по уравнению:



Методом пиролиза оксалатов, формиатов и других солей получают порошки с размером частиц около 100 нм.

Термической диссоциацией карбониллов, протекающей по реакции:



возможно получение нанопорошков  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{W}$ . Также карбонильным способом синтезируют полиметаллические пленки с наноструктурой. Процесс заключается в термической диссоциации смеси карбониллов металлов на нагретой подложке. Реакция проводится при температурах до 500 °С, размер кристаллитов в пленке порядка 20 нм.

При получении порошков сложных соединений целесообразно использовать в качестве исходных двойные соли, комплексные соединения, органические вещества или твердые

растворы, в которых соотношение компонентов наиболее близко к синтезируемому соединению.

Так, нанопорошки AlN со средним размером 8 нм синтезировали путем разложения в аммиаке полиамида алюминия при 630 °С. Бориды переходных металлов получали разложением боргидридов при 330–430 °С. Разложением полимеров типа полиборазола и поливинилборазола получали BC<sub>4</sub> и BN. Наноразмерные порошковые композиции WC–Co изготавливали разложением смеси вольфрамата триэтилендиаминкобальта и вольфрамовой кислоты или метавольфрамата аммония и хлористого кобальта. Порошки имели размер 20–40 нм.

Разложение соединений можно проводить в ударной трубе. Закрытую с обеих сторон трубу перегораживают на неравные части тонкой диафрагмой, например, из алюминиевой фольги. Более длинную часть трубы заполняют под давлением 1000–2500 Па разлагаемым соединением. Другую часть трубы заполняют гелием или смесью гелия с азотом до тех пор, пока разделительная мембрана не прорвется. При разрыве образуется ударная волна, во фронте которой температура достигает 2000 К. Металлоорганические соединения разлагаются за несколько микросекунд. Так синтезировали нанопорошки Bi, Pb, Fe.

К положительным сторонам методов разложения относятся:

- высокая производительность;
- экономичность.

В качестве недостатков можно отметить:

- содержание значительных количеств оксидов в металлических порошках;
- пирофорность получаемого продукта.

В последнее время развиваются методы получения наноматериалов, основанные на **окислении** исходных веществ.

С целью получения нанодисперсной сажи — аморфного углерода — разработан метод низкотемпературного горения углеводородов. Процесс проводится в двухсекционном реакторе. В первой секции, температура которой 423–773 К, происходит предварительный нагрев. Во второй секции при тем-

пературах 1073–1173 К осуществляется воспламенение и контролируемое горение, в результате которого образуется сажа, размер частиц которой порядка 100 нм.

Осаждение из расплава металла заключается в окислении металла или сплавов газами. Например, при пропускании воздуха после окончания процесса получают материал с частицами оксидов и остатками металла. Метод позволяет получать композиционный материал, но аналогичным способом можно синтезировать и керамические материалы.

Для получения коллоидных частиц оксидов используется метод гидролиза солей металлов. В частности, нанооксиды Ti, Zr, Al, Ir получены гидролизом соответствующих хлоридов, гипохлоридов, сульфатов. Во избежание коагуляции наночастиц для стабилизации коллоидных растворов используются полифосфаты, амины, гидроксильные ионы.

Весьма удобно применение гидролиза алкоксидов металлов. Например, гидролиз алкоксида Si дает возможность получать оксид кремния, у которого мало растворимых солей, не содержащих катионов щелочных металлов. При этом алкоксиды хорошо растворимы в спиртах, их достаточно просто получить при взаимодействии спиртов и металлов.

### 2.3.2. Получение наноматериалов электрохимическими методами

Использование электрического тока позволяет осуществить процессы, которые в обычных условиях не происходят или идут очень медленно.

Принцип метода электроосаждения заключается в пропускании постоянного тока через водные растворы солей в процессе осаждения из них металлического порошка.

Ход электроосаждения можно описать следующим образом. Катод и анод, которые, как правило, имеют форму пластины, погружают в специально подобранный электролит. Для обеспечения чистоты конечного продукта в качестве анода лучше использовать тот же металл, что и осаждаемый. Однако по технологическим причинам это не всегда возможно. По этой причине, при производстве медного порошка применяют анод из алюминия, а при получении железного

порошка — из молибдена или хромоникелевого сплава. Кроме того, к материалу анода предъявляются требования по высокой кислотостойкости и небольшому сопротивлению. В свою очередь, дисперсность получаемого порошка зависит от качества и шероховатости катода.

В ходе процесса электролиза около анода и катода протекает электролитическая реакция, и на катоде выделяется порошок. Осадок с катода периодически удаляется, что необходимо для получения порошка требуемой зернистости и равномерного состава. Ввиду того, что состав электролита около электродов непрерывно меняется, в ходе процесса осуществляют принудительную циркуляцию электролита в ванне.

После отделения от катода порошок промывают, что осуществляется или в устройстве типа мешалки, или методом центробежного удаления воды. Сушка после промывки для предотвращения окисления, как правило, проводится под вакуумом.

Данным методом можно получить около 30 металлов. Поскольку в ходе электролиза происходит рафинирование, продукты этого метода имеют высокую чистоту. Металлы, осаждающиеся на катоде, в зависимости от условий процесса могут получаться в виде порошка, губки или дендритов, которые легко измельчить небольшим механическим воздействием. Электролитные порошки хорошо прессуются, что важно при производстве изделий.

В настоящее время используется несколько разновидностей метода электролитического осаждения.

Электрофлотационный способ получения дисперсных порошков заключается в кристаллизации металлов в двухслойной ванне при обязательном присутствии в органическом слое поверхностно-активных веществ. Получаемые дисперсные порошки имеют иглообразную или палочкообразную форму (Fe, Co) и используются при производстве постоянных магнитов и магнитных лаков.

В способе электролиза расплава солей процесс ведется при сравнительно высоких температурах. В качестве электролита используются соли металлов. Этим методом можно получить нанопорошки Fe, Ni, Cr, Ag, Th, Nb, Ti, Zr, Be.

Получение нанопорошков возможно также способом жидкометаллического катода. В этом случае в качестве катода используется жидкий металл, в котором осаждается металлический порошок. Как правило, для катода используется ртуть. Процесс проводится в растворе какой-либо неорганической кислоты. Этим методом можно получать порошки Fe, Co, Zr или сплавов, например Fe–Co. Форма частиц преимущественно дендритная (10–20 нм). Данные порошки используются главным образом для магнитов.

Способ электрохимического синтеза из расплава заключается в получении химических соединений в жидкой ванне при пропускании электрического тока. Реакции происходят при высоких температурах, что обеспечивает синтез высокотемпературных модификаций соединений. Основной проблемой при осаждении из расплава является исключение захвата синтезируемым порошком компонентов растворителя и побочных соединений. Поэтому для оптимизации кристаллизации процесс проводят при относительно низкой степени неравновесности. Меняя электрические параметры процесса, можно также влиять на размеры получаемых частиц.

Анодным растворением Al в растворе  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_3$  при 70 °С и последующим прокаливанием при 110 °С в среде азота был получен порошок AlN с размером частиц 25 нм. Этим методом синтезировали также прекурсор  $[\text{Al}(\text{NH}_2)_3\text{NH}]_n$ , термическое разложение которого позволило получить AlN с размером частиц 8 нм.

Электрохимическим синтезом из расплавов получены нанопорошки карбида W, боридов W и Mo.

Электролизом водного раствора четыреххлористого титана был получен золь гидратированного диоксида титана с размером частиц 10 нм.

Положительными сторонами методов электроосаждения являются:

- возможность эффективного воздействия на свойства порошка посредством изменения параметров электролиза;
- рафинирование материала в процессе его получения;
- высокая производительность.

Однако метод электролиза

- сравнительно дорог из-за необходимости специального оборудования;
- характеризуется высокой энергоемкостью;
- требует подбора реагентов, диссоциирующих в растворителе.

### 2.3.3. Получение наноматериалов путем сочетания химических и физических превращений

В данной группе методов диспергирование непосредственно связано как с физическим воздействием, так и с химической реакцией. В частности, в процессах **разложения паров соединений металлов с помощью различных излучений** химическая реакция происходит в результате физического воздействия.

При использовании лазера реактор имеет прозрачные для этих лучей окна. В простейшем случае через два окна проходит луч одного или двух лазеров, направленных навстречу. Поток реакционной смеси пересекает лазерные лучи перпендикулярно. Размер частиц зависит от давления в реакционной камере и интенсивности излучения лазера. Считается, что параметрами лазерного луча управлять легче, чем высокочастотной или дуговой плазмой. Это, в свою очередь, позволяет получать нанопорошки с более узким распределением частиц по размерам.

Дополнительные возможности открывает использование лазеров с перестраиваемой частотой монохроматического излучения. Их можно настраивать на собственную частоту химических связей реагирующих веществ.

Данным способом получен нитрид кремния с размером частиц 10–20 нм из смеси  $\text{SiH}_4$  и  $\text{NH}_3$ . С использованием лазера также синтезированы наночастицы  $\text{Me}_m\text{C}_n$  (Me–Ti, Zr, Hf, V) с соотношением Н:С примерно 1,5÷2,0.

Для получения нанопорошка  $\gamma\text{-Fe}$  применяют  $\text{CO}_2$ -лазер. Исходной является смесь газов  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{SF}_6$ , процесс проходит при комнатной температуре. Синтезированные частицы имеют сферическую форму, размер 6–8 нм и состоят в основном из ГЦК–Fe.



Синтез нанопорошков карбидов, оксидов и нитридов возможен с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота и аммиака (в случае нитридов). Испарение нескольких металлов в газовую фазу позволяет получить смеси нанопорошков оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидо-нитридные смеси.

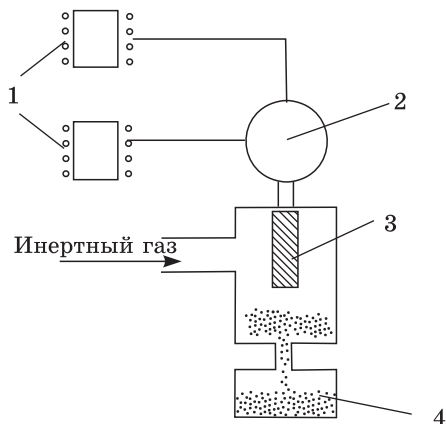
Путем разложения азидов тяжелых металлов ( $MeN_n$ ) рентгеновским и  $\gamma$ -излучением получают порошки меди и серебра в наносостоянии. Главным достоинством способа является получение бездефектных частиц металлов.

В методе электродугового разряда анод изготавливается из участвующего в реакции вещества: металла, например Ni, Fe, W, или соединения металлов. Дуговой разряд создается в атмосфере реакционного газа. В качестве примера можно привести изготовление этим методом высокоплотных магнитных записывающих носителей на основе магнитных металлов, которое осуществляется при взаимодействии паров галогенидов магнитных металлов с водородом при давлении 50–600 мм рт. ст. Размер частиц, получаемых этим методом, составляет 17–39 нм.

При разложении летучих гидридов в высокочастотном (41 МГц) электрическом разряде при давлении в реакторе до 50 мм рт. ст. получены нанопорошки германия и кремния. В данном процессе частицы кремния имеют размер 10–100 нм, германия 100–500 нм.

Разработан способ синтеза наноматериалов в химическом пламени смеси газов. В качестве исходных реагентов используются фториды, хлориды и оксиды металлов, а химическое пламя создают газовые смеси водорода и фтора, углеводородов и кислорода. Данным способом получены металлы Mo, Ni, Cu, сплавы, оксиды. Размер нанопорошка менее 100 нм, форма частиц обычно сферическая.

В плазменном способе испаряют источник металла, пары которого взаимодействуют с реакционным газом, или реакционный газ, содержащий соединения металла, направляют в плазменную горелку. На рис. 2.18 представлена схема установки для получения нанопорошков в импульсной плазме конденсаторного разряда.



**Рис. 2.18.** Схема установки для получения нанопорошков в импульсной плазме конденсаторного разряда: 1 — испарители; 2 — смеситель; 3 — высоковольтный электрод; 4 — емкость для сбора порошка

В способе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Это один из самых распространенных способов получения нанопорошков нитридов, боридов, карбидов и оксидов. Плазменным способом получены также нанопорошки металлов Fe, Co, Mo, Ti. В качестве исходного сырья используются металлы, неметаллы, галогениды,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , металлохлорорганические соединения и карбидизаторы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

Так, при окислении в электродуговом плазмотроне паров Al синтезированы наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним размером частиц 10–30 нм. Данные порошки, как правило, полидисперсны, размер частиц составляет 10–100 нм, форма может быть пластинчатой, стержневой, сферической.

Условия синтеза в пламенном разряде способствуют образованию высокотемпературных метастабильных фаз. Например, в плазме СВЧ-разряда из галогенидного сырья получен нитрид ниобия с размером частиц 12–50 нм.

Образование нанопорошков возможно также при ударно-волновом нагружении пористых металлов. В этом методе

слой исходного порошка подвергается физическому нагружению контактным зарядом взрывчатого вещества. В результате образуются наноксиды металлов с размером частиц 50–100 нм.

## **2.4. Биологические подходы к получению наноразмерных материалов**

Как оказалось, наноматериалы могут производиться и в биологических системах. Во многих живых организмах, например, в некоторых бактериях, простейших и даже у млекопитающих производятся минеральные вещества в виде частиц или каких-либо структур в нанометровом диапазоне размеров.

Как показали исследования, биологические наноматериалы отличаются от полученных другими методами. Обусловлено это тем, что их свойства вырабатывались эволюционным путем в течение длительного времени. В результате, в процессе жизнедеятельности включаются механизмы тонкого биологического контроля, что приводит к выработке наноматериалов с четко определенными характеристиками. Это обеспечивает высокий уровень стабильности их свойств по сравнению с наноматериалами, созданными синтетическим путем.

Таким образом, живые организмы могут быть использованы как прямой источник наноматериалов, причем путем варьирования биологических условий синтеза их свойства могут быть изменены. Ряд исследований, проведенных в этой области, показывает, что в этом направлении существует значительный потенциал для будущих достижений.

Наноматериалы, полученные биологическими методами, могут применяться в нескольких направлениях. Прежде всего в качестве исходных веществ для некоторых традиционных методов синтеза и обработки наноматериалов, а также в ряде технологических процессов. Также они могут быть своего рода образцом, эталоном для производства наноразмерных сред другими методами. Такой подход лежит в основе концепции, которую определяют как биомимикрию или биомоделирование. Наконец, биоматериалы могут рассматривать-

ся как научные модели, которые эффективны в понимании поведения наноматериалов вообще.

Наноматериалы, как известно в настоящее время, могут быть получены из следующих биологических объектов:

- ферритинов и связанных с ними белков, содержащих железо;
- магнетотактических бактерий;
- псевдозубов некоторых моллюсков;
- микроорганизмов, извлекающих некоторые металлы из природных соединений.

*Ферритины* — это класс белков, обеспечивающих живым организмам возможность синтезировать частицы гидроксидов и оксифосфатов железа, биологические функции которых касаются хранения и транспортировки железа, а также обезвреживания токсикации (отравления) организма этим металлом. Ферритины были найдены во многих типах живых организмов от бактерий до человека. Они являются железосодержащими белками печени, селезенки, костного мозга и других тканей.

На рис. 2.19 представлена молекула ферритина, которая состоит из 24 сферических белковых ячеек типа раковин с внешним диаметром 12 нм и внутренним диаметром 8 нм. Ячейки самоорганизуются, формируя структуру с каналами, которые позволяют ионам железа проникать внутрь

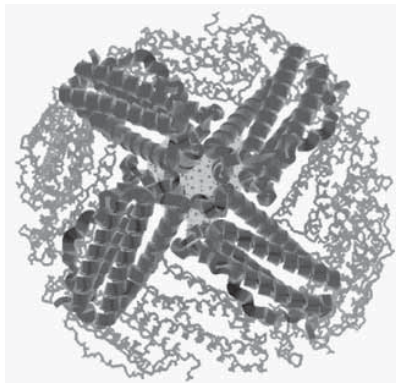


Рис. 2.19. Схема молекулы ферритина

или выходить наружу. Ячейку (или раковину) ферритинового белка можно рассматривать как реакционный сосуд, в пределах которого синтезируются мельчайшие частицы новых материалов. При биологически управляемом формировании соотношения различных компонентов зависят от природы объекта.

Так, у млекопитающих молекулы ферритина содержат частицу минерала ферригидрита (оксигидроксид трехвалентного железа) диаметром 6 нм. В ферритине бактерий состав ячейки может быть ближе к фосфату трехвалентного железа. Большое разнообразие минеральных форм найдено в железосодержащих ядрах гемосидерина (гемосидерин — бурый пигмент, отлагающийся в некоторых частях живого организма) — железосодержащих белках, образующихся при некоторых патологических изменениях.

Получение биологических наноматериалов возможно путем удаления ферритина из раковины и синтеза в ней других соединений при соответствующих химических условиях. Состав этих материалов может изменяться от небольших модификаций структуры частиц ферригидрита до совершенно других веществ, не обязательно содержащих железо.

В частности, после удаления ферритина ядро при определенных условиях можно заполнить магнетитом или маггетитом. Полученный материал, называемый магнетоферритином, обнаруживает специфические магнитные свойства. Если ядро заполнить сульфидом кадмия, то появляется возможность получения наноразмерных полупроводников.

На особенности магнетотактических бактерий использовать линии магнитного поля Земли для собственной ориентации основан другой путь получения биологических наноматериалов. Данные организмы способны к ориентации, поскольку имеют цепочки наноразмерных, от 40 до 100 нм, однодоменных частиц магнетита.

Еще один путь получения наноматериалов биологическим путем — из моллюсков. Определенные виды этих организмов имеют некое подобие зубов, прикрепленных к органу типа языка (радуле), чтобы соскребать себе пищу. «Зубы» содержат нанокристаллические иголки из очень твердых материалов — гетита и магнетита.

Как показывают исследования, магнетотактические бактерии и моллюски являются производителями магнитных систем с оптимальными свойствами. Их можно рассматривать как биологические источники магнитных наночастиц.

Получение наночастиц металлов также возможно с помощью микроорганизмов. Как считалось ранее, деятельность микроорганизмов дает результаты в ощутимых размерах только при очень длительном периоде «работы». В частности, одна из теорий объясняет, как микроорганизмы, действуя тысячелетиями, способствовали образованию железомарганцевых конкреций на дне океанов. В настоящее время установлено, что биохимические процессы при участии микроорганизмов иногда протекают настолько быстро, что вполне реально их практическое применение.

Данный вывод относится и к химическим реакциям, представляющим интерес для металлургии. Обнаружены бактерии, окисляющие серу, железо, водород и другие вещества. Определена возможность с помощью микроорганизмов извлекать из руд различные металлы. Поэтому в технической микробиологии появился новый раздел, который называют микробиологической гидрометаллургией.

Разработанной и опробованной можно считать технологию бактериального выщелачивания. Суть процесса заключается в том, что некоторые бактерии избирательно извлекают определенный элемент из природных или иных материалов. На сегодняшний день для многих металлов уже подобраны микроорганизмы, способные их поглощать.

Использование микроорганизмов в производстве в настоящее время можно условно разделить на три группы. К первой относятся процессы, уже нашедшие применение в промышленности: бактериальное выщелачивание меди из сульфидных материалов, бактериальное выщелачивание урана из руд, отделение примесей мышьяка от концентратов олова и золота. В некоторых странах до 5% меди, большое количество урана и цинка получают микробиологическими методами.

Вторая группа включает микробиологические процессы, достаточно хорошо изученные в лабораторных условиях, но не доведенные до промышленного использования. Разраба-

тываются процессы извлечения марганца, висмута, свинца, германия из бедных карбонатных руд. Весьма перспективно с помощью микроорганизмов извлекать тонко вкрапленное золото из арсенопиритных концентратов. Суть процесса состоит в том, что золото, которое относится к трудно окисляемым металлам, под воздействием некоторых бактерий образует соединения и за счет этого извлекается из руд.

Теоретически возможные процессы, требующие дополнительного изучения, относятся к третьей группе. Это процессы получения никеля, молибдена, титана, таллия. Считается, что в определенных условиях применение микроорганизмов может быть использовано при переработке бедных руд, отвалов, «хвостов» обогатительных фабрик, шлаков.

## **2.5. Способы консолидации наноразмерных порошков**

Во многих методах получения наноматериалов конечным продуктом являются порошки. В некоторых материалах трудно, а порой и невозможно создать наноструктуры в большом объеме. Для получения объемных материалов из нанопорошков в первую очередь используются различные варианты процесса прессования. Однако для практических целей в большом количестве случаев востребованы компактные изделия, состоящие из наноразмерных морфологических элементов. Поэтому возникает необходимость, выражаясь металлургической лексикой, «второго передела» для получения консолидированных изделий из нанопорошков. Это возможно осуществить с помощью различных технологических процессов: прессования, спекания, прокатки, экструзии.

Как показывает практика, увеличение дисперсности порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании. Это связано с повышением адгезионной, аутогезионной активности, склонности к агрегированию с уменьшением размера частиц.

Прессуемость нанопорошков существенным образом зависит также от распределения частиц по размерам, величины

удельной поверхности, состояния поверхности, наличия адсорбентов, дефектности, агломерации.

Из изложенного ясно, что получение из нанопорошков массивных материалов с наноструктурой выделяется в самостоятельную задачу.

*Прессование представляет собой формование порошка под воздействием давления. В общем случае формование — это технологическая операция, в результате которой образуется порошковая формовка, т. е. тело с заданными формой, размерами и плотностью.*

Все многообразие методов прессования можно разделить на две группы: статические и динамические. В свою очередь, в каждой из этих групп имеются варианты методов, различающиеся:

- по температуре проведения процесса: холодное и горячее прессование;
- по характеру прилагаемой нагрузки: одноосная, двухосная, всесторонняя (изостатическая).

В случае необходимости совместно с прессованием применяются другие виды обработки. Например, статическое холодное прессование часто сочетают со спеканием, которое, в свою очередь, может быть изотермическим и неизотермическим.

Для повышения эффективности процесса, при уплотнении нанопорошков используется наложение различных высокоэнергетических воздействий: ультразвукового, микроволнового, электроимпульсного, плазменного, лазерного, радиационного. Например, динамическое прессование может быть магнитно-импульсным, взрывным, электрогидравлическим.

Статическое одноосное прессование схематично можно представить следующим образом (рис. 2.20). Порошок помещается в пресс-форму, которая в случае работы с наноматериалами обычно располагается в вакуумной камере. После откачки в вакууме проводится прессование.

Данным способом, например, проведено компактирование смеси нанопорошков ( $\text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ).

В случае компактирования изделий с отношением высоты к поперечному размеру более единицы используются пресс-



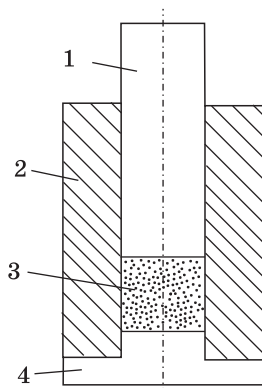


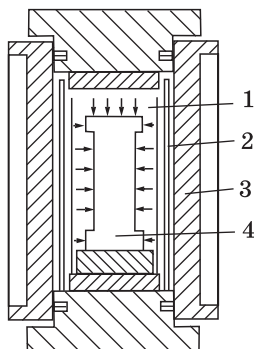
Рис. 2.20. Схема пресс-формы: 1 — верхний пуансон; 2 — матрица; 3 — прессуемый порошок; 4 — нижний пуансон

формы двухосного прессования. В этом случае усилие прикладывают либо к верхнему и нижнему пуансону, либо конструкция предусматривает подвижность матрицы.

Способ изостатического формования заключается в уплотнении нанопорошка в условиях всестороннего сжатия. Разработано несколько разновидностей этого метода. В качестве примера можно привести способ гидростатического прессования (рис. 2.21). Для проведения процесса порошок засыпают в эластичную (например, резиновую) оболочку, которую помещают в рабочую камеру. Аппарат герметически закрывается для создания в камере требуемого давления. Жидкость (масло, вода, глицерин) всесторонне и равномерно сжимает порошок, обеспечивая формование изделия.

Газостатическое прессование является другим вариантом формования при всестороннем сжатии, в котором воздействие создается газом (гелием, аргоном и др.) (рис. 2.22). Как правило, такому прессованию подвергают не порошок, а предварительно полученную тем или иным способом заготовку.

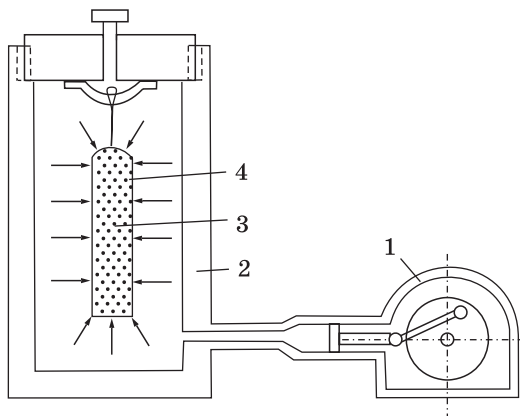
Прессование в эластичных оболочках является еще одним вариантом изостатического прессования. В методе исходный порошок помещается в эластичные оболочки, расположенные в пресс-форме, к которой приложено одностороннее или



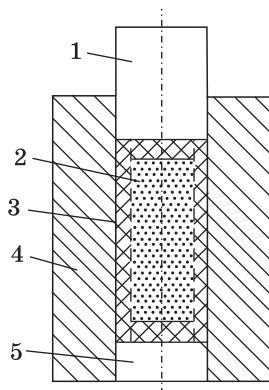
**Рис. 2.21.** Схема установки для гидростатического формования порошка: 1 — нагреватель; 2 — теплоизоляционный слой; 3 — рабочая камера; 4 — оболочка с порошком или заготовка

двустороннее давление (рис. 2.23). Материалом для изготовления оболочек являются парафин, воск, желатин, эпоксидные смолы, резиновая масса.

Ударные волны применяются для уплотнения в **динамическом** прессовании. Источником ударных волн может быть электрогидравлический разряд батареи высоковольтных



**Рис. 2.22.** Рабочая камера установки для газостатического формования наноматериалов: 1 — насос высокого давления; 2 — теплоизоляционный слой; 3 — порошок; 4 — эластичная оболочка



**Рис. 2.23.** Схема изостатического прессования в эластичной оболочке, помещенной в пресс-форму: 1 — прессующий пуансон; 2 — порошок; 3 — эластичная оболочка; 4 — матрица пресс-формы; 5 — нижний пуансон

конденсаторов через зазор в воде между двумя электродами, импульсное магнитное поле, сжатые и горючие газы и жидкости, а также взрывчатые вещества.

Динамические методы прессования нанопорошков позволяют эффективно преодолевать силы адгезионного сцепления частиц за счет быстрого движения порошковой среды, с помощью чего достигаются более высокие плотности конечного материала, чем при стационарных методах с одинаковым уровнем давлений. Также, при импульсном нагружении реализуются более высокие давления, что дает возможность использовать менее дорогостоящее оборудование в сравнении со статическими методами.

Кроме того, применение мягких волн сжатия с плавным нарастанием и спадом давления позволяет исключить микротрещины и достигнуть максимальной однородности упаковки частиц.

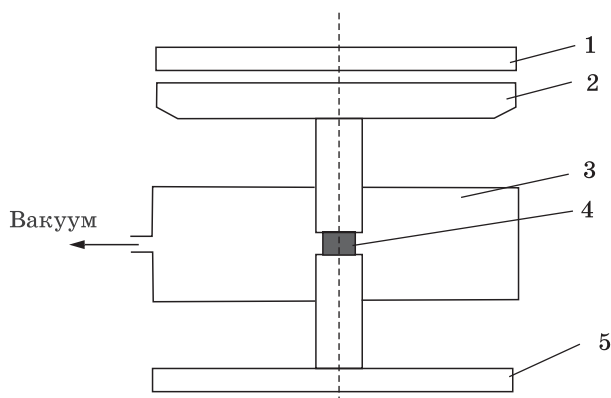
В магнито-импульсном прессовании используется известный диамагнитный эффект выталкивания проводника из области импульсного магнитного поля. Принцип метода можно описать следующим образом. Механический импульс силы в пресс-форме генерируется в результате взаимодействия им-

пульсного магнитного поля индуктора с проводящей поверхностью так называемого концентратора. Индуктор представляет собой плоскую спираль, изготовленную из медной ленты и включенную в цепь генератора импульсных токов. При замыкании электрической цепи концентратор выталкивается из зоны магнитного поля и прессует порошок. Продолжительность импульса несколько микросекунд, давление 1–2 ГПа.

На рис. 2.24 приведена схема магнито-импульсного прессования. В этом месте пресс-форма помещается в вакуумную камеру. Вакуумирование производится до остаточного давления 1 Па. Высота укладки порошка 3–15 мм при исходной относительной плотности 0,2–0,4. В случае необходимости, осуществляется прогрев порошка до 300–600 °С в течение 1,5 часа или холодное прессование при комнатной температуре.

Данный вид прессования перспективен для получения твердых материалов. Например, керамика, полученная с применением импульсных методов сжатия, обладает высокими механическими свойствами.

При использовании жидкой передающей среды в так называемых гидродинамических способах генерируемые импульсы давления ограничены по амплитуде значением по-



**Рис. 2.24.** Схема установки для магнито-импульсного прессования нанопорошков: 1 — индуктор; 2 — концентратор; 3 — вакуумная камера; 4 — образец; 5 — опора

рядка 0,5 ГПа из-за жестких условий работы взрывных камер.

Использование энергии взрыва в ударно-волновом компактировании порошков успешно применяется для получения металлических, аморфных и композиционных материалов.

Опыт показывает, что для получения компактных наноматериалов, в особенности керамических, перспективно сочетать прессование с последующим **высокотемпературным спеканием**.

*Спекание — это процесс нагрева и выдержки порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения у получаемого материала заданных механических и физико-химических свойств.*

Спекание нанопорошков необходимо проводить при условиях, когда увеличение размера зерен материала минимально или вообще не происходит. При высокой плотности прессовок, порядка 0,7 от рентгеновской, это возможно, когда процессы спекания протекают достаточно быстро, а рабочая температура менее  $0,5T_{пл}$ .

Методом спекания получены наносистемы Ni–Al,  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$ . Прессование с последующим спеканием позволило консолидировать наноалмазные композиты, металлы — Nb, W, Ta, Mo, Ni, Co; карбиды — TiC, NbC, NiC, WC; композиции карбид-металл, оксид алюминия.

Необходимо отметить также, что не только спекание нанопорошков, но и малые их присадки в традиционные смеси позволяют существенно изменить свойства конечного продукта. Так, добавление небольшого количества наноматериала к смеси микронных порошков повышает уровень механических свойств высоконагруженных деталей. Этот эффект достигается на основе технологии однократного холодного прессования и спекания без каких-либо дополнительных способов упрочнения.

Горячее прессование — метод компактирования в условиях повышенных температур, получивший в настоящее время широкое распространение.

*Горячим называют прессование порошка при температуре, превышающей температуру рекристаллизации основного компонента.*

В данном процессе прессование и спекание совмещаются в одной операции, что снижает давление прессования в несколько десятков раз по сравнению с холодным прессованием, поскольку с увеличением температуры сопротивление материалов деформированию значительно уменьшается. При этом время выдержки под давлением значительно увеличивается, что необходимо для прохождения процесса спекания. Однако общая продолжительность процесса, благодаря наличию внешнего давления, заметно сокращается. Температуры горячего прессования выбирают в зависимости от природы спекаемого материала. Обычно они составляют  $(0,50 \div 0,9)T_{пл}$  основного компонента.

В первую очередь горячее прессование применено для компактирования изделий из нанопорошков тугоплавких металлов. Полученные прессовки из Ta и Nb имеют пористость менее 1%, а прочность на растяжение в 2–2,5 раза выше по сравнению с литым материалом.

Также горячим прессованием получены компактные заготовки из карбида бора, композиций WC–Co нескольких составов. Микротвердость и предел текучести этих прессовок превышали соответствующие значения для материалов из традиционных твердых сплавов. Плотность полученных образцов составляла 97–99% от теоретической.

Вибрационное воздействие, применяемое при засыпке и утряске нанопорошка в пресс-форме или в процессе формования, позволяет значительно уменьшить давление прессования и повысить плотность деталей сложной формы. Наложение вибрации приносит наибольшие результаты в случае уплотнения малопластичных материалов, например карбидов и боридов металлов. Прежде всего положительное воздействие вибрации на процесс уплотнения связано с разрушением начальных межчастичных связей. Кроме того, вибрационное воздействие, придавая частицам порошка высокую подвижность, способствует их наиболее плотной укладке, а небольшое давление обеспечивает заклинивание частиц в этом положении. Вибрационное воздействие может совмещаться с

одноосным, изостатическим, холодным и горячим прессованием.

Для получения высокой плотности нанопорошков также применяется ультразвуковое воздействие. Использование ультразвука позволяет разрушить агломераты частиц, что обеспечивает эффективное уплотнение материала на ранних стадиях прессования, снижает межчастичное и пристенное трение, а также уменьшает упругое последствие в прессовке в 3–4 раза. В итоге снижаются внутренние напряжения в прессовке, повышается ее прочность, смещается граница начала пластической деформации в область больших давлений, обеспечивается более равномерная плотность компакта, уменьшается размер зерна, повышаются микротвердость и ударная вязкость.

Ультразвуковое воздействие наиболее эффективно при прессовании изделий из нанопорошков оксидной керамики.

В ходе компактирования изделий одновременно с механическим давлением на порошковую шихту возможно приложение импульсного термического воздействия. Импульсный нагрев осуществляется с помощью электрического тока, малая длительность которого, порядка  $10^{-4}$  с, обеспечивает небольшое время нахождения в нагретом состоянии формуемого изделия и практически исключает рост его структурных составляющих.

Сочетанием компактирования с электроимпульсным воздействием получены объемные изделия из нанопорошков меди, которые имели твердость в 10 раз выше, чем при прессовании микронных частиц. При этом обнаружено, что твердость материалов, сформованных из нанопорошков меди, увеличивается со временем выдержки при комнатной температуре на воздухе.

Процесс **прокатки** нанопорошков во многом отличается от такой же обработки компактных материалов, хотя имеет и ряд общих черт. Схема прокатки порошка приведена на рис. 2.25. Исходный материал из загрузочного устройства направляется в область между двумя вращающимися навстречу друг другу валами. Силами трения порошок увлекается в зазор и уплотняется в полосу. Консолидация возможна благодаря наличию пор между отдельными частицами, что спосо-

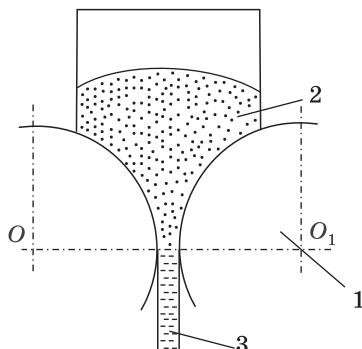


Рис. 2.25. Схема прокатки нанопорошков: 1 — вал; 2 — порошок в загрузочном устройстве; 3 — получаемая заготовка

бствует сближению частиц и их взаимной фиксации в уплотненном состоянии.

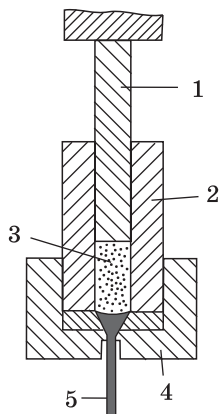
Данным методом из нанопорошков получают так называемые промежуточные слои для диффузионной сварки разнородных материалов. В качестве исходных используются нанопорошки Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W и их совместные композиции.

Для получения консолидированных наноматериалов в ряде случаев можно использовать **экструзию**. Различают следующие виды экструзии: мундштучное прессование, гидроэкструзия, газовая экструзия.

Мундштучным формованием называется метод прессования, заключающийся в продавливании порошка через отверстие, определяющее форму и размеры поперечного сечения получаемой заготовки. Пресс-форма для мундштучного формования показана на рис. 2.26. Пористость материала, получаемого после данного прессования, зачастую близка к нулю.

Мундштучным прессованием получают изделия из плохо прессуемых материалов: тугоплавких металлов и соединений, твердых сплавов и др. Этим методом получены прутки нанокристаллических никеля и железа с повышенными прочностными свойствами.





**Рис. 2.26.** Схема мундштучного формования нанопорошков:  
1 — пуансон; 2 — стальной стакан; 3 — порошок; 4 — матрица;  
5 — получаемая заготовка

# 3. Физико-химия получения наноструктурных материалов

Принципиально существуют два пути формирования наноструктур. Первый из них, получивший название «снизу-вверх», — это собирание отдельных атомов в более крупные образования. Данный механизм реализуется в процессах, связанных с зарождением и ростом новой фазы. Это, например, методы испарения-конденсации, химического осаждения, окислительно-восстановительные процессы.

Второй механизм, называемый «сверху-вниз», — это разрушение крупных частиц и зерен на более мелкие структурные составляющие. Он имеет место при разрушении уже существующей структуры на более мелкие элементы и реализуется в процессах механического измельчения, интенсивной пластической деформации, методе высокодозных облучений. Рассмотрим особенности фазообразования и условия диспергирования в каждом из механизмов.

## 3.1. Формирование наноматериалов по механизму «снизу-вверх»

Собирание новой фазы из отдельных атомов, несмотря на многообразие существующих методов получения наносред, включает две основные стадии: образование зародышей новой фазы и их дальнейший рост. Понятно, что формирование наноструктуры возможно, если число образующихся зародышей  $n$  ( $\text{с}^{-1}\text{м}^{-3}$ ) в единицу времени велико, а линейная скорость их роста  $c$  ( $\text{м}/\text{с}$ ) мала. Таким образом, общее число структурных единиц в единице объема  $N$  ( $\text{м}^{-3}$ ) зависит от отношения  $n/c$ . Из сравнения размерностей  $N$ ,  $n$  и  $c$  следует,

что  $H \sim (n/c)^{3/4}$ . Рассмотрим теорию образования и роста кристаллов, применительно к наноматериалам, и факторы, влияющие на основные параметры процесса —  $n$  и  $c$ .

Скорость возникновения зародышей зависит от многих характеристик системы: температуры, состояния поверхности, природы фаз и др. В первом приближении можно предположить, что в среде находятся  $N_0$  точек, которые могут быть потенциальными зародышами новой фазы. Скорость образования зародышей тогда выражается простым соотношением:

$$n = dN/d\tau = K (N_0 - N), \quad (3.1)$$

где  $N$  — число зародышей, возникших за отрезок времени  $\tau$ ;  $K$  — константа скорости зародышеобразования.

После интегрирования (3.1) в пределах  $\tau = 0-\tau$  и  $N = 0-N$  уравнение принимает вид:

$$N = N_0 [1 - \exp(-K\tau)]. \quad (3.2)$$

Подстановка выражения (3.2) в (3.1) приводит к соотношению:

$$n = kN_0 \exp(-K\tau),$$

где  $k$  — константа Больцмана.

Последнее уравнение представляет собой экспоненциальный закон образования зародышей новой фазы. С точки зрения получения наноматериалов интересен случай, когда время зародышеобразования  $\tau$  мало, а константа скорости зародышеобразования  $K$  велика, т. е.  $K\tau \gg 1$ . При этих условиях уравнение (3.2) приходит к виду  $N = N_0$ , что соответствует закону мгновенного зародышеобразования, достижение которого целесообразно при получении наноматериалов.

Вероятность события, при котором энергия системы отличается от среднего значения на некоторую критическую величину  $\Delta G_k$ , согласно теории флуктуации пропорциональна  $\exp(-\Delta G_k/kT)$ , где  $T$  — температура. Скорость образования зародышей при этом условии задается уравнением:

$$n = B \exp(-\Delta G_k/kT),$$

где  $B$  — некоторая константа.

Из данного соотношения следует, что скорость образования зародышей пренебрежимо мала, если величина  $\Delta G_{\text{к}}$  велика. Вероятным событием является появление зародышей становится при небольших абсолютных значениях  $\Delta G_{\text{к}}$ .

С термодинамической точки зрения зарождение новой фазы связано с двумя процессами: собственно формированием новой структуры и с возникновением в исходном объеме поверхности раздела, ограничивающей некоторое количество новой фазы. Появление новой фазы будет термодинамически выгодно, если уменьшение объемной свободной энергии от фазового превращения  $\Delta G_f$  при образовании зародышей из  $m$  частиц больше, чем энергетические затраты на образование поверхности раздела  $\Delta G_{\text{пов}}$ :

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \Delta G_{\text{пов}} < 0.$$

Как показывает анализ полученного уравнения, знак  $\Delta G$  может изменяться только при изменении знака первого слагаемого правой части, тогда как второе слагаемое всегда больше нуля. Чтобы процесс стал термодинамически вероятным, слагаемое  $\Delta G_f m$  должно быть по модулю как можно больше, а  $\Delta G_{\text{пов}}$  как можно меньше. Рассмотрим каждое из слагаемых подробнее.

Абсолютное значение произведения  $\Delta G_f m$  может возрастать за счет увеличения каждого из сомножителей. Понятно, что большое количество частиц в зародыше  $m$  не приемлемо, т. к. ведет, при прочих равных условиях, к росту размера структурных составляющих в конечном материале. Следовательно, в процессе получения наноматериалов необходимо создавать условия для достижения минимальных или максимальных (по модулю) значений  $\Delta G_f$ .

Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_f$  при образовании новой фазы характеризуется разностью между энергиями Гиббса исходной фазы  $\Delta G_{\text{н}}$  и фазы зародыша  $\Delta G_{\text{з}}$ :

$$\Delta G_f = \Delta G_{\text{н}} - \Delta G_{\text{з}}.$$

Следовательно, чем больше разность энергий Гиббса старой и новой фаз, тем меньше будет зародыш (рис. 3.1, кривые 1, 2). Превращение происходит не будет, если выигрыш

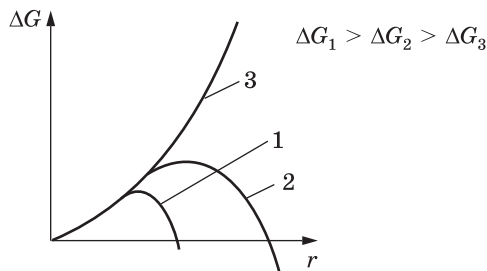


Рис. 3.1. Изменение энергии Гиббса при образовании зародышей новой фазы разного размера

ша свободной энергии  $\Delta G_f$  при образовании новой фазы нет, поскольку энергия системы при образовании зародышей будет только увеличиваться (рис. 3.1, кривая 3).

Энергию Гиббса конкретных процессов получения наноматериалов можно выразить через макропараметры. Для гомогенного фазообразования при конденсации пара она равна:

$$\Delta G_f = kT \ln(P/P_0); \quad (3.3)$$

для кристаллизации однокомпонентных частиц из раствора получено соотношение:

$$\Delta G_f = kT \ln(C/C_0);$$

для кристаллизации однокомпонентных частиц из расплава справедливо уравнение:

$$\Delta G_f = \Delta H_{пл} \Delta T/T,$$

где  $P$  и  $P_0$  — текущее и равновесное давление в системе;  $C$  и  $C_0$  — текущая и равновесная концентрации раствора,  $\Delta H_{пл}$  — изменение энтальпии при фазовом переходе;  $\Delta T$  — величина переохлаждения.

Как показывает анализ вышеприведенных соотношений, увеличение неравновесности системы приводит к получению материалов с меньшим размером частиц. В самом деле, рост давления  $P$  в зоне фазообразования, концентрации раствора  $C$  по кристаллизующемуся веществу, степени переохлаждения  $\Delta T$  при затвердевании приводит к увеличению  $\Delta G_f$ .

Следовательно, в процессах получения наноматериалов целесообразно создание неравновесных условий. Например, в методе испарения-конденсации необходимо высокое давление паров конденсируемого вещества; в методе химического осаждения — пересыщение исходного раствора; при распылении расплава — большая скорость охлаждения.

Поверхностная составляющая изменения энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{пов}}$  зависит от формы зародыша и его мерности. На практике представляет интерес появление двумерного зародыша, например, в виде плоского диска, и трехмерного зародыша в виде сферы, куба, цилиндра, и т. д. Для двумерного зародыша величина изменения энергии Гиббса связана с работой преодоления линейного натяжения  $\gamma$  при образовании периметра  $l$ , т. е.  $\Delta G_{\text{пов}2} = \gamma l$ . Аналогично для трехмерного зародыша изменение энергии Гиббса характеризует работу по образованию поверхности:  $\Delta G_{\text{пов}3} = \sigma S$ , где  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия,  $S$  — площадь поверхности.

Суммируя сказанное, для изменения энергии Гиббса двумерного зародыша справедливо соотношение

$$\Delta G_2 = -\Delta G_f m + \gamma l.$$

Если принять, что двумерный зародыш имеет форму плоского диска радиуса  $r$ , а число частиц в зародыше обратно пропорционально их объему  $v$ , т. е.  $m = 1/v = \rho/M$ , где  $\rho$  — плотность,  $M$  — молекулярная масса новой фазы (в единицах СИ), то последнее выражение будет иметь вид

$$\Delta G_2 = -\Delta G_f \pi r^2 \rho/M + \gamma 2\pi r. \quad (3.4)$$

Для изменения энергии Гиббса трехмерного зародыша соответственно можно записать:

$$\Delta G_3 = -\Delta G_f m + \sigma S.$$

В случае, когда новая фаза представлена сферическим зародышем с радиусом  $r$ , предыдущее уравнение приобретает следующий вид:

$$\Delta G_3 = -\Delta G_f (4/3)\pi r^3 \rho/M + \sigma 4\pi r^2. \quad (3.5)$$

Если зародыш представляет собой кристалл произвольной формы, то выражение для  $\Delta G_{\text{пов}}$  следует записать в виде суммы нескольких слагаемых:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sum \sigma_h S_h,$$

где  $\sigma_h$  и  $S_h$  — удельная поверхностная энергия и площадь соответствующей части поверхности.

В частном случае, например при образовании кубического зародыша со стороной « $a$ » выражение для изменения энергии Гиббса преобразуется к виду:

$$\Delta G_{\text{куб}} = -\Delta G_f a^3 \rho / M + \sigma 6a^2. \quad (3.6)$$

Левые части выражений (3.4–3.6) становятся отрицательными, когда размер новой фазы достигает некоторой величины  $r_{\text{кр}}$ , называемой критическим радиусом зародыша. Значения  $r_{\text{кр}}$  определяются из условия  $\partial \Delta G / \partial r = 0$ , следовательно для двумерного, сферического и кубического зародышей будет соответственно

$$\begin{aligned} r_{\text{кр}2} &= \gamma M / \Delta G_f \rho, \\ r_{\text{кр}3} &= 2\sigma M / \Delta G_f \rho, \\ r_{\text{кр куб}} &= 4\sigma M / \Delta G_f \rho. \end{aligned} \quad (3.7)$$

В свою очередь, изменение свободной энергии зародыша критического размера определяется по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \Delta G_f &= \gamma M / \rho r_{\text{кр}2}, \\ \Delta G_f &= 2\sigma M / \rho r_{\text{кр}3}, \\ \Delta G_f &= 4\sigma M / \rho r_{\text{кр куб}}. \end{aligned}$$

Рассмотрим полученные уравнения подробнее. Предположим, что  $\gamma$  и  $\sigma$  численно равны. Тогда при одинаковом выигрыше свободной энергии  $2r_{\text{кр}2} = r_{\text{кр}3}$ , т. е. образование двумерных зародышей предпочтительнее. Действительно, во многих случаях образующиеся по схеме «снизу-вверх» наноматериалы имеют форму чешуек. Например, при разложении органических солей металлов частицы порошка имеют форму дисков с диаметром порядка 100 нм и толщиной 30–50 нм (рис. 3.2).

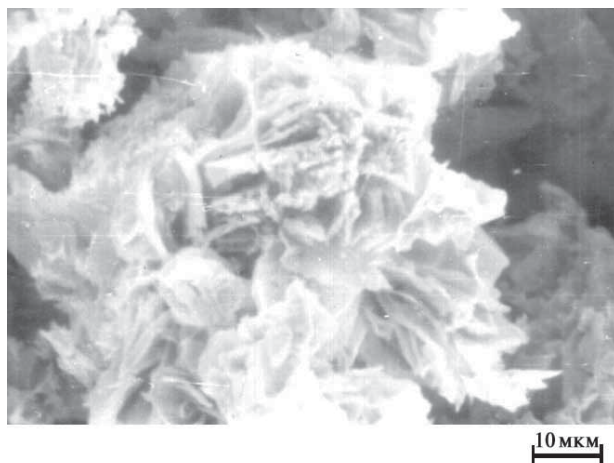


Рис. 3.2. Микрофотография агрегированного нанопорошка системы Cu-Ni

Если допустить, что поверхностные энергии шара и куба близки, то энергетические затраты для образования зародыша кубической формы в два раза выше, чем для сферической. Из сказанного вытекает, что наиболее вероятной трехмерной формой зародыша является шарообразная, т. к. она отвечает минимуму энергии. Действительно, при синтезе наноматериалов, например, конденсацией из пара, как правило, образуются частицы с формой, близкой к сферической (рис. 3.3).

При получении материалов различными методами характерные размеры критического трехмерного зародыша будут отличаться друг от друга. Оценим их величину. При конденсации железа из пара при  $T = 1600$  К и  $P/P_0 = 60$  изменение свободной энергии за счет фазообразования  $\Delta G_f$  будет, согласно уравнению (3.3), приблизительно равно  $9 \cdot 10^{-23}$  Дж. Принимая  $\sigma = 1,8$  Дж/м<sup>2</sup>, по соотношению (3.7) получим  $r_{кр} \approx 0,47$  нм. Критический зародыш такого размера содержит 33 атома. В случае кристаллизации из расплава при переохлаждении  $\Delta T \approx 300$  К критический зародыш железа имеет размер уже 1–2 нм, содержит 100–500 атомов, что значительно выше, чем при кристаллизации из пара.



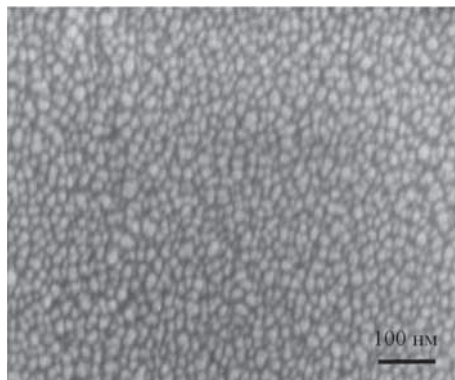


Рис. 3.3. Микрофотография наночастиц Si

Предыдущее рассмотрение относилось к так называемому гомогенному зародышеобразованию, т. е. зарождению в условиях, когда частицы новой фазы не соприкасаются с поверхностью какого-либо твердого тела. Гомогенное образование зародышей при получении наносред встречается в методах испарения-конденсации, химического диспергирования. Однако гетерогенное зародышеобразование, происходящее под влиянием поверхности какого-либо твердого тела, является гораздо более распространенным. Изменение энергии Гиббса системы при гетерогенном образовании зародыша представляет собой сумму трех членов: изменения объемной энергии  $-\Delta G_f m$ , изменения поверхностной энергии при возникновении поверхности раздела между новой и материнской фазой  $\Delta G_{\text{пов}}$ , а также изменения свободной энергии при образовании границы между зародышем и подложкой  $\Delta G_{\text{з-п}}$ :

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{з-п}}$$

В случаях, когда поверхностная энергия на границе возникшего кристалла и подложки  $\Delta G_{\text{з-п}}$  меньше, чем на границе кристалл — материнская фаза  $\Delta G_{\text{пов}}$ , наблюдается облегчение зародышеобразования в присутствии поверхности твердой фазы. Если расположение атомов на поверхности подложки

близко к расположению атомов на сопрягающейся поверхности кристалла, то выигрыш в энергии будет особенно значительным. Поэтому для увеличения числа зародышей в процессе получения наноматериалов целесообразно применение различных модификаторов (дисперсно-упрочняющих добавок).

*Метод измельчения зерна путем введения в исходную смесь малых количеств (0,001–0,1%) растворимой поверхностно-активной примеси или нерастворимой примеси, обладающей структурным и размерным соответствием с кристаллизующимся металлом, называется модифицированием.*

При формировании зародыша в твердой матрице, для которой, как правило, характерна пространственная анизотропия свойств, наблюдается еще более сложная картина. Возникновение зародыша со своим удельным объемом и структурой, отличной от материнской, приводит к деформации решетки новой фазы и появлению напряжений. Соответственно, изменение энергии Гиббса при твердофазном образовании зародыша определяется уравнением:

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{упр}}, \quad (3.8)$$

где  $\Delta G_{\text{упр}}$  — упругая энергия матрицы. При некоторых допущениях ее можно представить как  $\Delta G_{\text{упр}} = \lambda U^2 m v = \lambda U^2 m M / \rho$ , где  $\lambda$  — модуль сдвига материнской и новой фазы, который предполагается одинаковым,  $U$  — деформация решетки,  $v$  — объем, приходящийся на один атом. Если не задавать заранее форму зародыша, поверхностная энергия может быть оценена как  $\Delta G_{\text{пов}} = \sigma(mv)^{2/3} = \sigma(mM/\rho)^{2/3}$ . Следовательно, выражение (3.8) можно преобразовать к виду:

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \sigma(mM/\rho)^{2/3} + \lambda U^2 m M / \rho.$$

Таким образом, и упругая, и поверхностная энергии пропорциональны объему зародыша, поэтому их увеличение приводит к возрастанию энергии Гиббса системы. Последнее уравнение дает возможность рассчитать количество атомов, содержащееся в критическом зародыше, а отсюда и оценить его размер. После дифференцирования и преобразований вы-

ражение для числа атомов в зародыше имеет вид:

$$m = {}^{8/27} \sigma^3 (M/\rho)^2 / (\Delta G_f - \lambda U^2 M/\rho)^3.$$

При  $\lambda = 10^5$  Дж/см<sup>3</sup>,  $\sigma = 5 \cdot 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>,  $U = 3 \cdot 10^{-2}$ ,  $M/\rho = 1,75 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup> и  $\Delta G_f = 2 \cdot 10^{-21}$  Дж количество атомов в зародыше равно 140, что соответствует его линейному размеру приблизительно 1,4 нм, что приемлемо при получении наноматериалов.

Рассмотренные выше закономерности относятся к особенностям зарождения новой фазы в твердых телах с идеальной кристаллической решеткой. В реальных структурах всегда присутствуют междоузельные атомы, границы зерен, дефекты упаковки, дислокации, дислокационные системы, различные примеси и включения и т. п. Наличие дефектов уменьшает энергию Гиббса зародышеобразования, катализирует этот процесс в некоторых случаях настолько, что зарождение новой фазы может протекать без преодоления значительных энергетических барьеров. Поэтому расположение новой фазы определенным образом относительно дефектов может быть сопряжено с выигрышем энергии по сравнению с зародышеобразованием в идеальной решетке. Этот эффект используется при получении наноматериалов в процессах механоактивации, в методе циклических превращений.

К настоящему времени гетерогенное зародышеобразование наиболее исследовано в реакциях восстановления. Как оказалось, этот процесс обладает высокой структурной чувствительностью: металлическая фаза зарождается на локализованных дефектах в решетке оксида, где энергия активации для зарождения минимальна. Это обнаружено в прямых микроскопических наблюдениях, которые показали, что металлы при восстановлении стремятся зарождаться на дефектах в оксидной фазе. Такими местами могут являться дислокации, дефекты упаковки, вакансии, примеси, границы зерен, края, трещины и т. д.

В ряде процессов существует объективная возможность избежать воздействия упругих искажений, что приводит к уменьшению свободной энергии возникновения новой фазы. Например, при восстановлении порошков оксидов за-

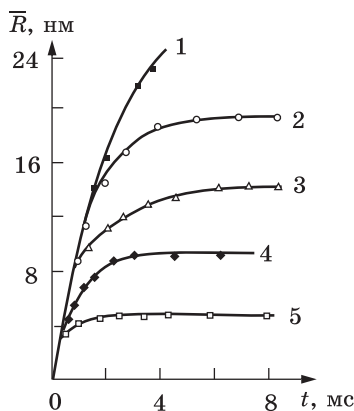
родыши могут расти как вовнутрь частицы, так и наружу. В частности, расчеты показали, что при газовом восстановлении нанопорошков оксидов FeO и NiO зародышам металлов энергетически выгодно расти наружу от объема оксидной частицы. В случае получения нанопорошка железа этим методом радиус критического зародыша, включающего в себя 500–1000 атомов, составляет 2–3 нм.

Как указывалось ранее, для образования наноструктур увеличение размеров зародышей в ходе процесса должно быть минимальным.

Скорость роста  $s$  можно описать с помощью двух крайних режимов. Первый из них — кинетический или бездиффузионный, имеет место, когда рост зародыша определяется процессами на границе раздела фаз, например адсорбцией, химической реакцией и т. п. Скорость роста в этом случае пропорциональна концентрации атомов в окрестности зародыша  $C$  и частоте  $\nu$ , с которой эти атомы встраиваются в решетку наночастицы:  $s = \nu C$ . В этом случае линейные размеры частицы пропорциональны времени ее роста.

Во втором случае механизм формирования зародышей будет диффузионным, а их рост — диффузионно-контролируемым. При этом требуется перенос на значительные расстояния атомов различных компонентов. Скорость роста в этом случае пропорциональна скорости диффузии атомов к границам растущих зародышей, а кинетику процесса можно описать решением соответствующего уравнения диффузии. В данном случае линейный размер формирующейся частицы возрастает как  $t^{1/2}$ .

На практике встречаются также и промежуточные режимы образования зародыша новой фазы, и смена одного режима другим в ходе процесса. Например, при конденсации частиц Pb из пересыщенного пара в интервале температур 990–1180 К и пересыщениях  $P/P_0 = 30\div 683$  кинетика роста среднего размера частиц от времени  $t$  имела вид, представленный на рис. 3.4. Из рисунка видно, что при временах конденсации до  $10^{-4}$  с зависимость среднего размера частиц от времени линейна, т. е. рост зародышей контролируется кинетикой процесса. С увеличением времени конденсации концентрация атомов в окрестностях зародышей уменьша-



**Рис. 3.4.** Кинетические закономерности роста среднего радиуса  $\bar{R}$  частиц свинца в газовой фазе при различных температурах  $T$  и пересыщениях  $S$ : 1 —  $T = 1184$  К,  $S = 30$ ; 2 —  $T = 1140$  К,  $S = 54$ ; 3 —  $T = 1140$  К,  $S = 60$ ; 4 —  $T = 1123$  К,  $S = 94$ ; 5 —  $T = 990$  К,  $S = 683$

ется в результате их расходования, и рост частиц Pb переходит в диффузионный режим: скорость роста падает, а средний размер увеличивается в зависимости от времени как  $t^{1/2}$ .

Суммируя сказанное, можно заключить, что в кинетическом режиме частицы растут быстрее. Поэтому для подавления их роста целесообразно проводить процесс в диффузионно-контролируемом режиме. Для этого образовавшиеся частицы необходимо, по крайней мере, переместить в зону меньшего пересыщения. Данная схема реализуется во многих процессах получения наноматериалов: кристаллизации расплава, испарения-конденсации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, химических газовых реакциях и др. Но более действенной мерой является, безусловно, удаление частиц новой фазы из реакционного пространства.

В качестве примера рассмотрим комплексный подход к регулированию дисперсности при получении порошков методом химического осаждения из растворов солей. В первую очередь было установлено влияние природы исходного

сырья на дисперсность образующихся продуктов. Для получения высокодисперсных порошков, например железа, могут использоваться сульфаты, нитраты, хлориды, а также отработанные травильные растворы электролизного производства. Было проведено осаждение гидроксида железа из хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ), нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и травильных растворов, содержащих железо различной валентности в виде хлоридов.

В табл. 3.1 представлены результаты исследования величины удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) осажденных гидроксидов, которые показывают, что наибольшая  $S_{\text{уд}}$  фиксируется для гидроксида железа, полученного из  $\text{FeCl}_3$ , наименьшая — из травильных растворов. Этот факт, вероятно, связан с образованием в последнем случае продукта, состоящего из двух- и трехвалентных соединений гидроксида железа.

Таблица 3.1

**Удельная поверхность нанопорошков гидроксидов, полученных из различного железосодержащего сырья**

Образец	$S_{\text{уд}} \times 10^{-3}$ , м <sup>2</sup> /кг
FeOОН из $\text{FeCl}_3$	297
FeOОН из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	254
FeOОН из травильного раствора	95

Из полученных результатов был сделан вывод, что для достижения максимальной дисперсности гидроксидов железа целесообразно использовать в качестве исходного соединения хлорид железа III.

Далее был определен оптимальный режим осаждения, то есть такие условия проведения процесса, при которых выход порошка требуемой дисперсности был бы максимален. Режим осаждения включает в себя ряд технологических характеристик, а именно: способ подачи реагентов, способ смешивания растворов, время осаждения, величину рН среды и т. д.

Для примера в табл. 3.2 представлены результаты исследования влияния способа подачи реагентов.

Таблица 3.2

**Влияние способа осаждения на фазовый состав и дисперсность нанопорошка гидроксида железа**

Способ подачи реагентов	Фазовый состав	$S_{уд}$ гидроксида $\times 10^{-3}$ , $\text{м}^2/\text{кг}$
Сливание растворов реагентов в реакционный сосуд	$\alpha\text{-FeOOH}$	110
Приливание раствора соли к раствору осадителя	$\alpha\text{-FeOOH}$	54
Соосаждение растворов с дозированной непрерывной подачей реагентов без выдержки продуктов в маточном растворе	$\alpha\text{-FeOOH}$	112
Соосаждение растворов дозировано с непрерывной подачей реагентов и выдержкой продуктов в маточном растворе в течение 3 ч	$\alpha\text{-FeOOH}$	91

Эксперименты показали, что способ подачи реагентов не оказывает влияния на структурную модификацию получаемого гидроксида. При этом выдержка в маточном растворе приводит к укрупнению порошка, чего следует избегать при получении нанопродукта. Установлено, что, благодаря одновременной дозированной подаче растворов в реакционный сосуд, укрупнение порошков может быть значительно снижено.

В результате проведенных исследований разработана схема проведения процесса осаждения, позволяющая не только достигнуть оптимального соотношения скоростей зарождения частиц и их роста и синтезировать в итоге наноматериал, но и получать нанопродукцию заданной дисперсности.

## 3.2. Формирование наноматериалов по механизму «сверху-вниз»

*Под измельчением понимают уменьшение начального размера частиц материала путем разрушения их под действием внешних усилий, преодолевающих внутренние силы сцепления.*

Механическое воздействие на материал при измельчении, как правило, осуществляется импульсно и локально. Другими словами, возникновение поля напряжений происходит не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения и в короткое время после него. Кроме того, механическое воздействие происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Существует несколько путей релаксации поля напряжений: выделение тепла, создание новой поверхности, образование различных дефектов в кристаллах. Основной механизм релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения (подведенной энергии, соотношения между давлением и сдвигом), а также размеров и формы частиц. С увеличением мощности и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к снятию напряжений путем пластической деформации, разрушением и диспергированием материала.

Чтобы произошло измельчение, на материал должны воздействовать различные усилия: раздавливание, удар, истирание и др. Если напряжение в деформирующемся теле превысит некоторое предельное значение (предел прочности материала), то происходит разрушение. Таким образом, в наиболее слабых местах тела образуются мельчайшие замкнутые или поверхностные трещины. Разрушение и, следовательно, диспергирование, происходит в том случае, если трещины настолько увеличиваются, что пересекают твердое тело по всему его сечению.

Работа  $A$ , затрачиваемая на измельчение при дроблении твердых тел, в общем случае является суммой энергий упругой деформации, выделенной теплоты и энергии образования новых поверхностей, которые, в конечном счете, и являются



целью размола:

$$A = E_p + E_d + Q,$$

где  $E_p$  — энергия, расходуемая на образование новых поверхностей раздела при разрушении твердых тел; ее можно определить как  $E_p = \sigma \Delta S$ , где  $\sigma$  — поверхностная энергия;  $\Delta S$  — приращение поверхности при измельчении;  $E_d$  — энергия упругой деформации, которая вычисляется по соотношению  $E_d = K \Delta V$ , где  $K$  — работа упругой деформации единицы объема твердого тела;  $\Delta V$  — объем тела, подвергшегося деформации;  $Q$  — выделенная теплота.

Как показывают исследования, формирование наноструктур при интенсивной пластической деформации носит ярко выраженный стадийный характер. Первая стадия соответствует небольшим степеням деформации, например для ИПД кручением это  $1/4$ –1 оборот, для равноканального углового прессования — 1–2 прохода. Для нее характерно возникновение ячеистой структуры с углом разориентировки между ячейками 2–3°. При увеличении степени деформации происходит образование клубков и сплетений дислокаций, постепенно заполняющих весь объем исходных зерен.

Вторая стадия соответствует 1–3 оборотам при ИПД кручением, 4–8 оборотам при РКУ-прессовании. При этом наблюдается формирование переходной структуры с признаками как ячеистой, так и наноструктуры с большими разориентировками. Увеличение степени деформации приводит к некоторому уменьшению среднего размера ячеек и возрастанию разориентации на границах ячеек.

На третьей стадии происходит формирование однородной наноструктуры. При этом структура зерен испытывает сильные упругие искажения, что вызвано дальнедействующими напряжениями, создаваемыми границами зерен.

Как показывают электронно-микроскопические исследования, увеличение числа проходов в ходе интенсивной пластической деформации не приводит к значительным изменениям границ первичных кристаллитов и уровня микроискажений кристаллической решетки. Эволюция структуры в ходе интенсивной пластической деформации связана, преж-

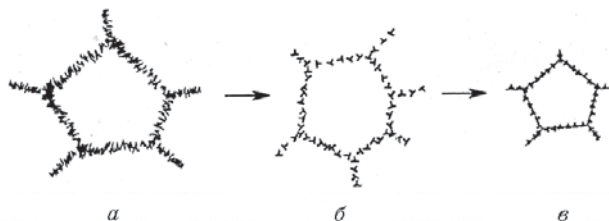


Рис. 3.5. Схема эволюции структуры в ходе интенсивной пластической деформации

де всего, с трансформацией дислокационной ячеистой структуры в наноразмерную с большеугловыми границами зерен.

В соответствии с полученными результатами предложена модель эволюции микроструктуры при интенсивной пластической деформации, последняя отражает переход в процессе интенсивной пластической деформации от ячеистой структуры к зеренной, характеризующейся большеугловыми границами зерен. На начальной стадии деформации формируется ячеистая структура (рис. 3.5, а). В процессе ИПД она трансформируется. При этом стенки ячеек становятся более узкими и упорядоченными (рис. 3.5, б). Однако при дальнейшей деформации плотность дислокаций в стенках становится выше критической. Это приводит к развитию возврата, заключающегося в аннигиляции дислокаций противоположного знака. В результате в стенках ячеек остаются избыточные дислокации двух знаков (рис. 3.5, в), которые играют разную роль. Увеличение разориентировок и превращение ячеек в зерна происходит благодаря дислокациям с вектором Бюргера, перпендикулярным границе.

Другой вид дислокаций — скользящие — формируют далекодействующие поля напряжений. Это приводит к росту упругих микроискажений и атомных смещений из узлов кристаллической решетки. Кроме того, скользящие зернограницные дислокации при своем движении приводят к зернограницному проскальзыванию и относительному смещению зерен.

Разработанная модель хорошо согласуется со многими экспериментальными фактами, обнаруженными в материалах, подвергнутых интенсивной пластической деформации, а именно: с равноосной формой зерен, значительными искажениями кристаллической решетки, наличием дислокаций высокой плотности в границах зерен.

Тот же принцип диспергирования реализуется при получении наноструктур методом высокодозного облучения сплавов высокоэнергетическими частицами. В результате радиационного воздействия происходит формирование дислокационных петель и их перестройка в дислокационные субграницы и границы нанокристаллов.