

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
им. А.А. БАЙКОВА

М.И. АЛЫМОВ

**ПОРОШКОВАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ
НАНО-
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**



МОСКВА НАУКА 2007

Ответственный редактор
академик Ю.К. КОВНЕРИСТЫЙ

Рецензенты:
доктор технических наук В.И. КАЛИТА,
доктор физико-математических наук В.Ф. ПЕТРУНИН

Альмов М. И.

Порошковая металлургия нанокристаллических материалов / М.И. Альмов ; [отв. ред. Ю.К. Ковнеристый] ; Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – М. : Наука, 2007. – 169 с. – ISBN 978-5-02-034110-4.

В монографии изложены результаты многолетних исследований, посвященных выбору оптимального способа получения порошковых наноматериалов. Проанализированы преимущества и недостатки различных способов получения нанопорошков. Определены факторы, влияющие на свойства нанопорошков, полученных разными методами. Рассмотрены методы консолидации нанопорошков прессованием, спеканием и спеканием под давлением. Определены стадии и механизмы спекания нанопорошков. Разработан метод получения объемных нанокристаллических материалов методами спекания под давлением. Рассмотрены перспективные области применения порошковых наноматериалов.

Для ученых, специалистов в области порошковой металлургии и материаловедения, студентов соответствующих специальностей.

Темплан 2007-И-217

ISBN 978-5-02-034110-4 © Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2007
© Альмов М.И., 2007
© Редакционно-издательское оформление. Издательство "Наука", 2007

ВВЕДЕНИЕ

Новые проблемы и задачи создания материалов с заданными физико-химическими и механическими свойствами могут быть успешно решены методами порошковой металлургии, первое упоминание о которой относится к 1827 г. (П.Г. Соболевским [1]). Он предложил метод переработки губчатой платины в плотные ковкие заготовки путем прессования ее в нагретом состоянии. В современной порошковой металлургии этот способ получил название горячего прессования. Преимуществами порошковой металлургии являются возможность создания композиционных материалов с особыми свойствами, а также – безотходное производство.

Наука о свойствах и закономерностях поведения частиц размером более 100 нм вполне сформировалась. Область нанометрового масштаба (размер частиц примерно от 1 до 100 атомных диаметров), которая в значительной степени определяет свойства материалов, является предметом исследования порошковой металлургии нанокристаллических материалов.

Существует несколько классификаций наноматериалов. В соответствии с физической классификацией для наноматериалов наибольший размер одного из структурных фрагментов меньше либо равен размеру, характерному для физического явления, например: для прочностных свойств – размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств – размер однодоменного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов [2, 3]. Для наноматериалов наблюдаются качественно новые эффекты, необычные свойства и процессы, обусловленные проявлением квантовых свойств вещества. Размерное квантование и другие эффекты проявляются для наноматериалов, размеры структурных элементов которых сравнимы с длинами де-бройлевских волн электронов, фононов или экситонов.

Наиболее простое определение наноструктурных материалов связано с геометрическими размерами их структуры. Материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называются *наноструктурными* (нанофазными, нанокристаллическими) материалами или супрамолекулярными твердыми тела-

ми [4]. Следует добавить, что разориентировка между структурными элементами в наноматериалах должна быть высокоугловой, т.е. речь идет о зеренной структуре с большеугловыми границами [5]. В противном случае полигонизованную структуру с малоугловыми границами субзерен часто следовало бы считать также нанокристаллической. Таким образом, исходя в основном из геометрических признаков, наноструктурными материалами следует считать материалы со структурными элементами, имеющими высокоугловые границы и размер зерен менее 100 нм хотя бы в одном измерении.

Г. Глейтер предложил разделить наноматериалы на три категории [4, 6]. *Первая категория* включает материалы в виде наноразмерных частиц, тонких волокон и пленок, которые изолированы, нанесены на подложку или внедрены в матрицу. Материалы этой категории, полученные различными методами осаждения и конденсации, аэрозольными методами, используются, например, в полупроводниковой технике и как катализаторы.

Вторая категория включает материалы, в которых наноструктура ограничивается тонким поверхностным слоем массивного материала. Для получения такого слоя используются различные методы, например, ионная имплантация и лазерная обработка. Такие свойства поверхности, как коррозионная стойкость, твердость и износостойкость значительно улучшаются за счет создания в них наноструктуры.

Третья категория включает массивные материалы с наноструктурой, которые можно разделить на два класса. В первый класс входят материалы, атомная структура и/или химический состав которых меняются по объему материала на атомном уровне. К таким материалам относятся стекла, гели, пересыщенные твердые растворы или имплантированные материалы (полученные, например, бомбардировкой ионами). Наиболее часто такие материалы получают путем охлаждения (закалкой) высокотемпературной равновесной структуры до низкой температуры, при которой структура далека от равновесия.

Наноматериалы второго класса состоят из наноразмерных блоков (кристаллитов), которые могут отличаться атомной структурой, кристаллографической ориентацией и химическим составом, и областей между соседними блоками (границы зерен). Таким образом, эти материалы являются микроструктурно неоднородными, в отличие от материалов первого класса, которые являются микроструктурно однородными. Фактически наноструктурные материалы являются поликристаллическими

материалами с размером зерна менее 100 нм, которым и посвящено данная монография. Углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки), суспензии, пенные материалы, тонкие пленки и супрамолекулярные структуры в данном пособии не рассматриваются.

Химический состав, атомная структура, форма и размеры кристаллитов (так же как и границ раздела) могут различаться и оказывать значительное влияние на свойства наноструктурных материалов. Соответственно, наноструктурные материалы можно классифицировать по химическому составу и форме кристаллитов (рис. 1). По форме кристаллитов наноструктурные материалы делятся на слоистые, волокнистые и равноосные, для которых, соответственно, толщина слоя, диаметр волокна или зерна меньше некоторого значения, например, 100 нм. По химическому составу кристаллитов можно выделить четыре группы наноструктурных материалов. Для наиболее простого варианта химический состав кристаллитов и границ раздела одинаков (например, слоистые поликристаллические полимеры или чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой).

Вторая группа представляет наноструктурные материалы с кристаллитами различного химического состава, например, многослойные структуры. Для материалов третьей группы химический состав зерен и границ раздела различен. Материалы, в которых наноразмерные выделения (слои, волокна или равноосные кристаллиты) диспергированы в матрице другого химического состава, составляют четвертую группу материалов. Дисперсно-упрочненные сплавы входят в эту группу.

По геометрической классификации Р. Зигеля [7], представленной на рис. 2, можно выделить нанодисперсии (кластеры и частицы), многослойные материалы, наноструктурные покрытия и объемные наноструктурные материалы.

Нанодисперсии состоят из однородной среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) и наноразмерных включений, распределенных в этой среде и изолированных друг от друга [9]. Расстояние между включениями может меняться от десятков нанометров до долей нанометров (для нанопорошков). Наночастицы – это нульмерный нанообъект, у которого все характерные линейные размеры менее 100 нм. Термин “кластер” применяют для обозначения наночастиц, имеющих размеры менее 1 нм. Для наностержней и нанопроволок (одномерных нанообъектов) один из размеров на порядок превышает два других размера, лежащих в нанометровом диапазоне. К двумерным нанообъектам относят планарные структуры – нанодиски, тонко-

Форма кристаллитов	Химический состав кристаллитов			
	Состав кристаллитов и границ раздела одинаковый	Состав кристаллитов различен	Состав границ и кристаллитов различен	Кристаллиты диспергированы в матрице различного состава
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

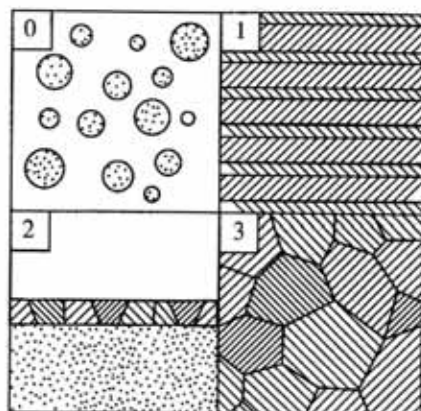


Рис. 1. Классификация наноматериалов по структуре

Рис. 2. Классификация наноматериалов Р. Зигеля [8]

0 – атомные кластеры и частицы, 1 – многослойный материал, 2 – наноструктурное покрытие, 3 – объемные наноструктурные материалы

пленочные структуры, слои частиц и др., для которых два размера на порядок и более превышают третий размер, лежащий в нанодиапазоне [9].

В основе развития наукоемких отраслей экономики лежит изучение свойств наноматериалов, обусловленные влиянием поверхности границ раздела и проявлением квантово-размерных, синергетических и так называемых “гигантских” эффектов. Чем меньше размер структурного фрагмента материала (размер частицы, диаметр волокна, толщина слоя, размер зерна поликристалла) и ниже температура, тем сильнее проявляются квантовые свойства этого материала. Заметные изменения свойств наноматериалов наблюдаются при размерах структурных фрагмен-

тов менее 10–100 нм. Для одного и того же материала этот критический размер может быть разным для разных свойств (механических, электромагнитных, оптических и др.). Например, частица никеля становится бездислокационной (механические свойства) при диаметре менее 140 нм и однодоменной (магнитные свойства) при диаметре менее 60 нм. Между макроуровнем, где действуют континуальные теории сплошной среды, и атомарным уровнем, подчиняющимся законам квантовой механики, находится промежуточный уровень наноструктуры материала.

Нанотехнологии позволяют конструировать (собирать) материалы или изделия из атомов и молекул (так называемая самосборка “снизу–вверх”). Вместо получения деталей из заготовки путем отделения ненужных частей – обработка “сверху–вниз”. Под термином “нанотехнология” понимают методы создания материалов с нанометровыми размерами структуры и объектов, имеющих нанометровые размеры. Применяемые методы: физические, химические, биологические и другие – могут быть самыми разнообразными. Перевод вещества в нанокристаллическое состояние, в котором характерные геометрические размеры структуры вещества соизмеримы с тем или иным характерным масштабом физического явления, приводит к качественному изменению его свойств.

За последние годы синтезировано множество разных наночастиц и наноматериалов: фуллерены, нанотрубки, гигантские кластеры и т.п. Состояние наноматериалов далеко от равновесия из-за наличия развитой зернограничной и межфазной поверхности раздела. Среди множества современных материалов все большее внимание привлекают порошковые объекты, исходным сырьем для получения которых являются порошки металлов и неметаллов. Порошковая технология – это широкая область получения дисперсных тел, применяемых в разнообразных отраслях производства: порошковой металлургии, керамической промышленности, получении пищевых и лекарственных продуктов, удобрений, топлива, строительных материалов и др.

Порошковая металлургия включает производство порошков и изделий из них. По сравнению с традиционными металлургическими и машиностроительными технологиями (литье с последующей механической обработкой) порошковая металлургия обладает рядом преимуществ. Порошковые материалы обладают уникальными свойствами: пористость, высокая твердость, тугоплавкость, особые трибологические, электромагнитные и другие свойства. Во многих случаях порошковые материалы более экономичны и экологичны. Так, в машиностроении для механиче-

ской обработки коэффициент использования металла составляет 0,4–0,5, а в порошковой металлургии он приближается к 0,98 [10, 11]. Технология порошковой металлургии позволяет получать порошки непосредственно из руд и отходов металлургического производства. Развитие порошковой металлургии вызвало спрос на специально изготовленные порошки с тщательно подобранными характеристиками.

К преимуществам порошковой металлургии относятся: высокая однородность конечных изделий; возможность осуществления процессов, которые не могут быть реализованы иными методами; высокий уровень механизации и автоматизации процессов; возможность смешивания обычно не смешивающихся металлов с целью получения специфических свойств материалов; возможность получения изделий как с высокой плотностью, так и с высокой пористостью из одного и того же исходного порошка.

Около 90% мирового производства металлических порошков составляют порошки на основе железа. Изделия из железных порошков работают в узлах автомобилей, сельскохозяйственных и других машин, выпускаемых большими сериями. Большое количество порошков используется в сварочной технике, для нанесения покрытий и для восстановления изношенных частей машин и механизмов. Технология порошковой металлургии охватывает разнообразные проблемы: производство порошков, формование и спекание заготовок и деталей из порошков, штамповку спеченных заготовок, а так же операции обработки резанием порошковых заготовок на заключительной стадии изготовления деталей. Среди указанных проблем значительное место занимают формование деталей и штамповка, которые производят при различных термомеханических режимах в условиях холодной, горячей и неполной горячей деформаций с последующей термической обработкой для придания деталям тех или иных служебных характеристик.

Впервые значение малоразмерных объектов для создания материалов по принципу “снизу–вверх” было обозначено Р. Фейнманом в 1959 г. в лекции “Внизу полно места: приглашение войти в новый мир физики” [8]. Термин “нанотехнология” впервые был использован японским ученым Н. Танигучи в 1974 г. применительно к обработке с высокой точностью хрупких материалов. В 1981 г. немецкий ученый Г. Гляйтер упомянул о возможности создания материалов с размерами зерен менее 100 нм, которые должны будут обладать уникальными свойствами [10, 12, 13].

Нанотехнология – это технология работы с отдельными атомами и молекулами для построения сложных атомных структур. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов – технология работы с порошками, средний размер частиц которых менее 100 нм. Эффекты квантования, вызываемые пространственными ограничениями, приводят к тому, что электронные состояния наночастиц значительно отличаются от электронных состояний объемных материалов. Электронная структура определяет электропроводность, оптическое поглощение, химическую реакционную способность и другие свойства [14].

Нанотехнология является приоритетным направлением развития современного материаловедения. Объектами нанотехнологии являются дисперсные материалы (частицы, стержни, трубки), пленки и объемные материалы. Верхний предел размеров этих объектов условен и составляет около 100 нм, а нижний предел равен размеру атомов или молекул.

В последние годы проведены значительные исследования порошковых нанокристаллических материалов, представляющих собой макроскопические ансамбли частиц, размер которых менее 100 нм. Характеристики порошковых нанокристаллических материалов определяются как свойствами самих малых частиц, так и особенностями их взаимодействия. Разнообразие уникальных свойств нанопорошков и материалов на их основе обуславливает различные области их применения. В связи с этим разработка методов получения нанопорошков и материалов на их основе является актуальной задачей, имеющей не только научный, но и практический интерес.

Значительный интерес к объемным нанокристаллическим материалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства сильно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Нанокристаллические материалы получают в основном методами порошковой металлургии, кристаллизацией из аморфного состояния и интенсивной пластической деформацией. Особенности структуры нанокристаллических материалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяют методы их получения и оказывают существенное влияние на их свойства. С уменьшением размера зерна повышается прочность с сохранением пластичности, проявляется эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности, наблюдается изменение физических свойств.

В настоящее время становится возможным формировать наноструктуры, которые позволяют существенно улучшить свойст-

ва материалов (в несколько раз, а в ряде случаев – на порядок и более). Это, в свою очередь, позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с такими эксплуатационными параметрами, которые недостижимы при использовании традиционных материалов. Например, повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности позволит: увеличить надежность и долговечность инструмента, деталей, машин и конструкций, уменьшить расход металла на изготовление машин и конструкций, увеличить полезную грузоподъемность различных видов транспорта, увеличить скорость движения машин, уменьшить расход топлива и загрязнение окружающей среды. Создание наноматериалов с повышенными физико-механическими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий космической и медицинской техники. Титановые наноматериалы и никелид титана являются весьма перспективными для применения в медицине вследствие их полной биосовместимости с живой тканью человеческого организма [15].

Проблема развития нанотехнологий носит междисциплинарный характер, поэтому важно ознакомить специалистов с новым весьма эффективным направлением развития материаловедения.

Литература

1. *Соболевский П.Г.* Об очищении и обработке сырой платины: Порошковая металлургия. 1977. № 4. С. 1–6.
2. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Петин, В.Ф. Петрунин // УФН. 1981. Т. 133, № 4. С. 653–692.
3. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
4. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. Vol. 48. P. 1–29.
5. *Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В.* Объемные наноматериалы конструкционного назначения // Металлы. 2003. № 3. С. 3–16.
6. *Gleiter H.* Nanostructured materials: state of the art and perspectives // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6. P. 3–14.
7. *Siegel R.W.* Nanostructured materials – mind over matter // Ibid. 1994. Vol. 4. P. 121–138.
8. *Фейнман Р.Ф.* Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 4–6.
9. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 64, № 6. С. 539–574.
10. Металлические порошки и порошковые материалы: Справочник / Б.Н. Бабич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов и др.; Под ред. Ю.В. Левинского. М.: ЭКОМЕТ, 2005. 520 с.

11. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы: Пер. с нем. / Под ред. В. Шатта. М.: Металлургия, 1983. 520 с.
12. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований: Пер. с англ. / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
13. *Андреевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 192 с.
14. *Pim M.* Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. Москва; Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2005. 160 с.
15. *Ковнеристый Ю.К.* Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. М.: Наука, 1999. 80 с.

Для получения **дисперсных** наноматериалов в виде частиц, волокон, стержней, трубок, чешуек и т.п. разработаны физические, химические и другие методы, которые будут рассмотрены ниже в главе 2.

Слоистые наноматериалы получают различными методами физического осаждения из газовой фазы (PVD) и химического осаждения из газовой фазы (CVD), электроосаждения, методом многократной прокатки и другими методами [1–5].

Полученный методом CVD многослойный наноламинат Mo-W толщиной 50 мкм состоит из слоев молибдена и вольфрама толщиной 4 нм. Твердость и предел прочности этого материала в 15 раз превышают аналогичные характеристики сплава соответствующего состава [6]. Авторы [7] получили, используя многократное повторение цикла “вакуумная диффузионная сварка–прессование–прокатка”, наноламинаты Fe-Ag и Fe-Cu с толщиной слоев 20 нм.

Таблица 1.1. Методы получения объемных нанокристаллических материалов

Компактирование нанопорошков	Прессование и спекание. Спекание под давлением	Металлические материалы, керамика, керметы, композиционные материалы, полимеры
Кристаллизация аморфных сплавов	Кристаллизация аморфных сплавов. Консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией	Аморфизирующиеся металлические материалы
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование. Деформация кручением при высоких давлениях. Всесторонняя ковка	Металлические материалы
Методы формирования высокопористых структур	Слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита и др.	Керамика, композиционные материалы, металлокерамика

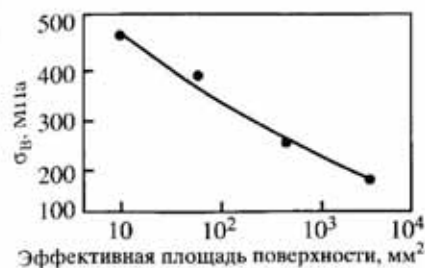


Рис. 1.1. Зависимость предела прочности от эффективной площади поверхности образца [19–21]

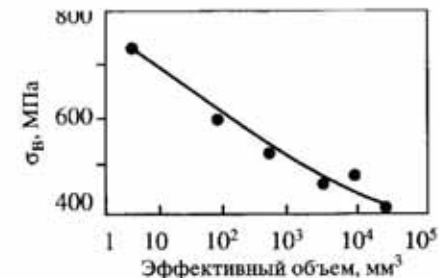


Рис. 1.2. Зависимость предела прочности от эффективного объема образца [19–21]

Для получения наноструктурных покрытий используют различные методы: плазменное нанесение покрытий [8, 9], физическое осаждение из газовой фазы (PVD), магнетронное напыление [10–13], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [14–16], электролитическое осаждение и другие методы [17].

Для получения **объемных** нанокристаллических материалов используют различные методы, которые можно разделить на четыре группы:

- порошковая металлургия (компактирование нанопорошков),
- кристаллизация из аморфного состояния,
- интенсивная пластическая деформация,
- методы формирования высокопористых структур (слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита и др.).

Размер зерен, морфология и текстура могут меняться в зависимости от соответствующих технологических параметров процесса получения (табл. 1.1).

Методы порошковой металлургии получения объемных наноматериалов будут рассмотрены в главах 4, 5 и 6.

Измеряемые механические свойства зависят от размеров используемых образцов. В 1949 г. [18] на примере монокристаллов олова экспериментально было доказано влияние размеров образцов на вид диаграмм растяжения. На рис. 1.1 и 1.2 представлены графики зависимости предела прочности σ_v образцов нитрида кремния от размеров образцов [19–21]. С уменьшением размеров образцов прочность может возрасти в 2 раза.

Контролируемая кристаллизация объемно-аморфизирующихся сплавов

Перспективным способом получения объемных наноматериалов является контролируемая кристаллизация объемно-аморфизирующихся сплавов [22, 23]. Аморфные сплавы получают закалкой из расплава, обработкой в шаровой мельнице с последующим компактированием и методом интенсивной пластической деформации. Кристаллизацию аморфных сплавов осуществляют в процессе контролируемой термической обработки. Создают такие условия кристаллизации аморфных сплавов, чтобы количество центров кристаллизации при медленной скорости их роста было максимальное.

Важное значение для аморфизации имеет химический состав используемого сплава. Традиционным способом получения аморфных сплавов является легирование элементами – аморфизаторами. Альтернативный путь состоит в выборе базовой эвтектики, образуемой при взаимодействии двух или нескольких фаз – стеклообразователей, легировании этих фаз с целью понижения температуры плавления и подавления образования первичных кристаллов при затвердевании сплава. Эффективность такого подхода была показана для объемно-аморфизирующихся сплавов как на основе циркония, так и на основе железа.

Наиболее распространенным и изученным способом получения объемно-аморфизирующихся сплавов является закалка из расплава. Толщина обычно получаемой аморфной ленты в этом случае составляет 30 мкм. Изменением химического состава можно изменять склонность к аморфизации и, соответственно, толщину получаемого образца. Максимальные размеры образцов объемно-аморфизирующихся сплавов, достигающие десятков миллиметров, были получены при закалке из расплава стержней из сплавов на основе циркония. Но аморфные сплавы на основе циркония имеют недостаточно высокую прочность, склонны к образованию оксидов, включений и пленок, а также взаимодействуют с материалом тигля.

Более перспективными являются объемно-аморфизирующиеся сплавы на основе железа. Толщина образцов таких сплавов достигает 1–6 мм. Для этих сплавов показана возможность формирования нанокристаллической структуры не только при кристаллизации из аморфного состояния, но и при закалке расплава со скоростью немного ниже критической. Представляется перспективным использование аморфно-нанокристаллических спла-

вов на основе железа для изготовления режущего инструмента, высокоэнергетических пружин, электромагнитных устройств и износостойких деталей.

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния имеет ряд преимуществ:

- возможность получения пленочных и объемных нанокристаллических и аморфно-нанокристаллических материалов,

- получение беспористых материалов.

Однако метод имеет некоторые ограничения:

- возможность получать только те сплавы, которые аморфизируются;

- малые размеры образцов (до 10 мм).

Нанокompозиты на основе пористых матриц

Разработаны методы получения нанокompозитов, содержащих наночастицы, внедренных в инертную матрицу, которая защищает их от воздействия окружающей среды и предотвращает их агрегацию. Впервые магнитные характеристики материала, состоящего из немагнитной твердой диэлектрической матрицы и распределенных в ней магнитных наночастиц, были описаны в 1980 г. [24, 25].

Методы матричной изоляции наночастиц условно можно разделить на две группы: получение свободных наночастиц с последующим внедрением в инертную матрицу и непосредственное формирование наночастиц в объеме матрицы в процессе ее химической модификации [26, 27].

Первая группа методов отличается простотой в реализации, однако накладывает серьезные ограничения на возможность выбора матрицы. В качестве матрицы, как правило, используют органические полимерные соединения, вязкие среды. Недостатком является агрегация наночастиц.

Вторая группа методов позволяет контролировать параметры наночастиц в матрице или в порах матрицы; поры могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых позволяет формировать наночастицы с заданными свойствами. Реакции протекают в ограниченном объеме пустоты – в нанореакторе. Нанореакторы делят на нульмерные, одномерные и двумерные.

К нульмерным нанореакторам относят материалы, характеризующиеся открытой пористостью с упорядоченным располо-

жением сферических пор. К таким материалам относят цеолиты – природные и синтетические алюмосиликаты [28]. Цеолиты и подобные им пористые материалы используют в качестве ионообменников, селективных адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов. Наибольшее распространение получили наноматериалы на основе Y-цеолита, в структуре которого имеются различные типы полостей: α-полость – самая крупная полость диаметром 1,2 нм, β-полость диаметром 0,66 нм, γ-полость диаметром 0,36 нм. Основным методом получения наноконструктур на основе цеолитов является обмен катионов Na⁺, H⁺ и NH⁺, входящих в состав цеолитов, на катионы других металлов, например Cu, Pd, Au, интерметаллидов Au-Pd в водных растворах с последующим восстановлением водородом или разложением, например, в токе гелия [26].

К одномерным нанореакторам относят материалы, характеризующиеся упорядоченной системой каналов: цеолиты типа MFI (с диаметром каналов 0,54–0,56 нм), мезопористые молекулярные сита и мезопористые структуры на основе оксида алюминия. Структура мезопористых молекулярных сит на основе оксида кремния характеризуется наличием высокоупорядоченной системы пор диаметром от 2 до 100 нм [26, 29].

В качестве двумерных нанореакторов используют слоистые структуры с переменным размером структурных полостей. В таких соединениях слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что позволяет легко изменять расстояние между слоями. Одним из перспективных методов матричной изоляции наночастиц является метод, основанный на химической модификации слоистых двойных гидроксидов (СДГ), общая формула которых: $M_{1-x}^{2+}M_x^3(OH)_2[X_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]$. Структура этих соединений состоит из положительно заряженных гидроксидных слоев $M_{1-x}^{2+}M_x^3(OH)_2^{x+}$ и анионов X^{n-} , находящихся в межслоевом пространстве. Метод синтеза наноконструктур связан с химической модификацией таких анионов. Реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанопазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе. Разрабатываются магнитные и полупроводниковые наноконструктуры [26, 29].

Метод интенсивной пластической деформации

Методы интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающиеся в деформировании заготовки с большими степенями деформации при относительно низких температурах (ниже $0,3-0,4 T_{\text{пл}}$) и высоком давлении, позволяют получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Методы ИПД должны давать возможность формировать однородную по всему объему заготовки наноструктуру с большеугловыми границами зерен [30]. К настоящему времени разработано несколько схем ИПД [31]:

- кручение под высоким давлением (КВД),
- равноканальное угловое (РКУ) прессование,
- всесторонняя ковка,
- мультиосевая деформация,
- знакопеременный изгиб,
- аккумулируемая прокатка,
- винтовое прессование и другие методы.

Обычные методы деформации – прокатка, волочение, прессование и др. в конечном счете приводят к уменьшению поперечного сечения заготовки и не позволяют достигать больших степеней измельчения зерна. Кручение под давлением и прессование позволяют деформировать заготовку без изменения конечного сечения и формы и достигать необходимых высоких степеней деформации и измельчения зерна. К настоящему времени наноструктура в ходе интенсивной пластической деформации получена на алюминии, железе, магнии, вольфраме, никеле, титане и их сплавах. Такая структура приводит к изменению физических и механических свойств (значительное повышение прочности при хорошей пластичности, повышение износостойкости, проявление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности) материалов.

Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, имеет свои особенности. Для получения равновесных границ следует применять термическую обработку после интенсивной пластической деформации, либо теплую деформацию с большими степенями.

Развитие методов интенсивной пластической деформации [32, 33], основанных на использовании деформации сдвига, открывает возможность получать субмикрозернистые и нанокристаллические структуры в массивных заготовках. Наиболее перспективным методом является метод (РКУ) прессования [33]. По-

лученные образцы позволили провести исследования механических свойств на растяжение и продемонстрировать возможность получения повышенных прочностных свойств и реализации сверхпластичности при значительно более низких (на 200–300 К) температурах деформации в сравнении с температурами традиционно наблюдаемой сверхпластичности [34, 35].

Для структуры нано- и субмикроразмерных материалов, полученных с помощью интенсивной пластической деформации характерны: практически равноосные зерна размером от 80 до 400 нм; в основном неравновесные границы зерен; обычно отсутствие дислокаций внутри зерен, но их повышенная плотность в приграничных областях; наличие значительно высоких внутренних напряжений.

Повышенные характеристики прочности нанокристаллических металлических материалов и их зависимость от размера зерен показаны на примере экспериментальных данных, полученных при испытаниях образцов титана, алюминия и других металлов и сплавов [36].

Создание нано- и субмикроразмерной структуры в материалах позволяет реализовать их сверхпластичность при существенно более низких температурах и /или более высоких скоростях деформации [37, 38].

Наличие дефектов решетки в деформированном металле значительно снижает его плотность. По оценкам, приведенным в монографии Ж. Фриделя [39], увеличение объема, вызванного наклепом, составляет величину порядка 0,015%.

Существуют также и другие методы получения объемных нанокристаллических материалов. Метод *термоциклических фазовых превращений* заключается в циклическом охлаждении и нагреве материала, претерпевающего фазовые превращения. Например, при циклической термообработке сплавов H32 и H2XT1 в метастабильных аустенитных фазах происходит прямое и обратное альфа–гамма–альфа мартенситное превращение, которое приводит к появлению множественных разориентировок кристаллитов в каждом зерне и измельчению зерен до 10–20 нм. *Облучение высокоэнергетическими частицами* также приводит к формированию наноструктуры в крупнозернистых материалах. В результате радиационного воздействия происходит формирование дислокационных петель и их перестройка в дислокационные субграницы и границы нанозерен. Например, при облучении ионами криптона с энергией 1,5 МэВ в сталях X15H15M3T1 и X16H8M3 формировались зерна размером 20–85 нм [40].

Литература

1. Пулс Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 334 с.
2. Карпов М.И., Внуков В.И., Волков К.Г. и др. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев // *Материаловедение*. 2004. № 1. С. 48–53.
3. Карпов М.И., Внуков В.И., Волков К.Г. и др. Изменение структуры при отжиге многослойного композита Cu-Nb с нанометрической толщиной слоев // *Там же*. 2004. № 2. С. 47–52.
4. Карпов М.И., Внуков В.И., Медведь Н.В. и др. Многослойный композит Cu-Fe с нанометрической толщиной слоев // *Там же*. 2005. № 1. С. 23–29.
5. Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Волков К.В., Медведь Н.В. Сверхпроводящий критический ток в наноламинате Cu-Nb // *Там же*. С. 43–47.
6. Adams D.P., Vill M., Bilello J., Yalisove S.M. Controlling strength and toughness of multilayer films: a new multiscale approach // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 17, N 2. P. 1015–1021.
7. Huang B., Ishihara K.N., Shingu P.H. Bulk nano-scale Fe/Cu multilayers produced by repeated pressing-rolling and their magnetoresistances // *J. Mater. Sci. Let.* 2000. N 19. P. 1763–1765.
8. Калина В.И., Комлев Д.И. К вопросу формирования металлов в аморфном состоянии // *Металлы*. 2003. № 6. С. 30–37.
9. Калина В.И. Физика, химия и механика формирования покрытий, упрочненных наноразмерными фазами // *Физика и химия обраб. материалов*. 2005. № 4. С. 46–57.
10. Андриевский Р.А., Дашевский З.М., Калинин Г.В. Проводимость и эффект Холла в наноструктурных пленках TiN // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30, № 22. С. 1–7.
11. Андриевский Р.А. Наноматериалы на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 12. С. 1163–1175.
12. Шефтель Е.Н., Шалимова А.В., Усманова Г.Ш. и др. Рентгенографическое изучение эволюции структуры в процессе получения и термической обработки магнитных пленок Fe-Zr-N // *Физика металлов и материаловедение*. 2003. Т. 96, № 4. С. 72–78.
13. Шефтель Е.Н., Банных О.А., Крикунов А.И. и др. Структура и химический состав тонкопленочных магнитно-мягких сплавов Fe-Zr и Fe-Zr-N // *Металлы*. 2000. № 2. С. 54–56.
14. Khomich A.V., Ralchenko V.G., Vlasov A.V. et al. Effect of high temperature annealing on optical and thermal properties of CVD diamond // *Diamond and Related Materials*. 2001. N 10. P. 546–551.
15. Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1999. Vol. 29. P. 211–259.
16. Tanimoto H., Sakai S., Mizubayashi H. Mechanical property of high density nanocrystalline gold prepared by gas deposition method // *Nanostruct. Mater.* 1999. Vol. 12, N 5/8. P. 751–756.
17. Robertson A., Erb U., Palumbo G. Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials // *Ibid.* P. 1035–1040.
18. Лухтман В.И., Венстрем Е.К. Влияние размеров металлических монокристаллов на вид диаграмм растяжения и на величину адсорбционного эффекта понижения прочности // *ДАН СССР*. 1949. Т. LXVI, № 5. С. 881–883.
19. Quinn G.D., Morrell R. Design data for engineering ceramics: A review of the flexure test // *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 174, N 9. P. 2037–2066.
20. Hayashi S., Suzuki A. Bending fracture strength of sintered silicon nitride discs with

- shoulder fillet at room temperature // *Fract. Mech. Ceram.* 1992. Vol. 10. P. 247–260.
21. *Баринов С.М., Шевченко В.Я.* Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. 159 с.
 22. *Ковнеристый Ю.К.* Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. М.: Наука, 1999. 80 с.
 23. *Inoue A.* Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties // *Mater. Sci. and Eng.* 2001. A304-306. P. 1–10.
 24. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии.* 2005. Т. 64, № 6. С. 539–574.
 25. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Микрогранулы и наночастицы на их поверхности // *Неорг. материалы.* 2005. Т. 41, № 10. С. 1159–1175.
 26. *Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А.* Синтез функциональных наноконструкций на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73, № 9. С. 974–998.
 27. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
 28. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
 29. *Третьяков Ю.Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73, № 9. С. 899–916.
 30. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
 31. *Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В.* Объемные наноматериалы конструкционного назначения // *Металлы.* 2003. № 3. С. 3–16.
 32. *Павлов В.А.* Амортизация в процессе интенсивной прокатки // *Физика металлов и металловедение.* 1989. Т. 67. С. 924–932.
 33. *Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И.* и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.
 34. *Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов Р.И.* и др. Низкотемпературная сверхпластичность металлических материалов // *ДАН СССР.* 1988. Т. 301, № 4. С. 864–866.
 35. *Корзников А.В., Корзникова Г.И., Мышляев М.М., Валиев Р.З.* Эволюция структуры нанокристаллического никеля при нагреве // *Физика металлов и металловедение.* 1997. Т. 84, № 4. С. 133–139.
 36. *Valiev R.Z.* Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals // *Mater. Sci. and Eng.* 1997. A234-236. P. 59–66.
 37. *Перевезицев В.Н., Чувильдеев В.Н., Сысоев А.Н., Копылов В.И., Лэнгдон Т.Дж.* Высокоскоростная сверхпластичность Al-Mg-Sc-Zr сплавов // *Металлы.* 2004. № 1. С. 36–43.
 38. *Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Грязнов М.Ю., Сысоев А.Н.* Низкотемпературная сверхпластичность микрокристаллических высокопрочных магниевых сплавов, полученных методом равноканального углового прессования // *Докл. РАН. Физика.* 2004. Т. 48, № 7. С. 343–346.
 39. *Фридель Ж.* Дислокации: Пер. англ. М.: Мир, 1967. 643 с.
 40. *Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение: Учеб. пособие. М.: МИСИС, 2003. 182 с.

Глава 2

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ

Свойства нанопорошков (НП) с размером частиц от 1 до 100 нм во многом определяются физико-химическими условиями их синтеза. Расширение областей применения НП требует изучения и развития методов их получения. К настоящему времени разработаны различные способы получения НП:

- 1) плазмохимический метод,
- 2) электрический взрыв проводников,
- 3) метод испарения и конденсации,
- 4) левитационно-струйный метод,
- 5) метод газофазных реакций,
- 6) разложение нестабильных соединений,
- 7) метод криохимического синтеза,
- 8) золь-гель метод,
- 9) химико-металлургический метод (метод осаждения из растворов),
- 10) гидротермальный синтез,
- 11) самораспространяющийся высокотемпературный синтез,
- 12) механосинтез,
- 13) электролитический метод,
- 14) микроэмульсионный метод,
- 15) жидкофазное восстановление,
- 16) ударно-волновой или детонационный синтез,
- 17) кавитационно-гидродинамический, ультразвуковой, вибрационный методы,
- 18) метод получения нанопорошков диспергированием объемных материалов путем фазовых превращений в твердом состоянии,
- 19) методы воздействия различными излучениями,
- 20) гидридно-кальциевый метод,
- 21) технология конверсионного распыления.

Общим принципом получения НП различными методами является сочетание высокой скорости образования центров зарожде-

ния частиц с малой скоростью их роста. Технические и конструкционные решения по созданию необходимых для этого условий могут быть различными. Гистограммы распределения частиц по размерам, их структура и свойства в значительной степени определяются условиями формирования частиц и, следовательно, зависят от методов их получения. Основные требования к методам получения НП заключаются в возможности контроля и управления параметрами процесса, узком распределении частиц по размерам воспроизводимом получении порошков контролируемой дисперсности, химического и фазового состава.

Одни методы применимы для получения металлических порошков, другие более пригодны для получения оксидных порошков, а третьи – для карбидных порошков. Одни методы малопродуктивны и применяются в основном в лабораторных условиях для получения небольших количеств порошков, другие методы высокопродуктивны и применяются в промышленности. Одни методы применимы для тугоплавких соединений, другие – для легкоплавких материалов.

За последние два десятилетия накоплен большой опыт получения нанопорошков. В случае необходимости получения нанопорошков какого-то соединения можно выбрать наиболее подходящий метод.

Наряду с разработкой методов синтеза нанопорошков с узким распределением наночастиц по размерам, совершенствуются приемы разделения полученных наночастиц на достаточно монодисперсные фракции. Для этих целей используют контролируемое осаждение частиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами, с последующим центрифугированием (первой осаждается наиболее крупная фракция).

На поверхности наночастицы имеются продукты ее взаимодействия с окружающей внешней средой, которые могут существенно влиять на свойства наночастицы. Поэтому методы получения нанопорошков неразрывно связаны со способами стабилизации (пассивации) наночастиц – в матрицах, капсулировании и др.

2.1. Плазмохимический метод

Плазмохимический синтез является одним из самых распространенных методов получения НП нитридов, карбидов, боридов и оксидов [1]. Основными условиями получения порошков этим

методом являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. Синтез порошков целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы; благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного (СВЧ) разрядов, а в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и другие соединения. Характеристики получаемых порошков определяются используемым сырьем, технологией синтеза и типом плазмотрона. Частицы имеют размеры от 10 до 100–200 нм и более. Плазмохимический метод обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического метода связаны с широким распределением частиц по размерам и, вследствие этого, с наличием довольно крупных частиц (до 1–5 мкм), а также с высоким содержанием примесей в порошке.

Температура плазмы, достигающая до 10^4 К, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии, что приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (за 10^{-3} – 10^{-6} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов.

Плазмохимический синтез включает в себя несколько этапов. На первом этапе происходит образование активных частиц в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах. Наиболее высокой мощностью и коэффициентом полезного действия обладают дуговые плазмотроны, однако получаемые в них материалы загрязнены продуктами эрозии электродов; безэлектродные высокочастотные и СВЧ-плазмотроны не имеют этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получать порошки с заданными составом, формой и размером частиц.

Частицы порошков, полученных плазмохимическим методом, имеют правильную форму и размер от 10 до 100 нм и более (рис. 2.1). НП карбидов металлов, бора и кремния обычно полу-

чают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой высокочастотной или дуговой плазме. Нитриды получают взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью азота и водорода в низкотемпературной СВЧ-плазме. С помощью плазмохимического синтеза можно получать также многокомпонентные НП представляющие собой смеси карбидов и нитридов, нитридов карбидов, нитридов разных элементов и т.д.

Плазмохимическим методом получены НП нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия [1, 2]. Высокодисперсные соединения титана, например, синтезировали в плазме дугового, высокочастотного [3] и сверхвысокочастотного [4] разрядов. В качестве сырья использовали тетрахлорид титана в жидком и газообразном состоянии, порошки титана, оксид титана, азотные соединения титана и гидрид титана. Выбор сырья определяется требованиями, предъявляемыми к целевому продукту, а также особенностями технологической схемы его получения. Использование хлоридов, например, позволяет относительно легко организовать синтез в парогазовой фазе и получить НП стехиометрического состава, однако химическая активность хлоридных соединений и необходимость утилизации хлорсодержащих отходящих газов приводит к усложнению оборудования. Образующиеся продукты характеризуются малыми размерами частиц, высокой дефектностью кристаллической решетки.

Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводят путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислородсодержащей плазме. Частицы оксида алюминия размером 10–30 нм образуются при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое снижение температуры. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы [5].

Плазмохимический метод используют и для получения НП тугоплавких металлов W, Mo, Nb, Ta и др. со средним размером частиц от 10 до 100 нм (рис. 2.2). Высокотемпературным плазменным испарением и осаждением частиц на подложку, охлажденную до 77 К, получили монокристаллические частицы Fe, Co, Cu и Ag сферической формы. Распределение частиц по размерам удовлетворяет нормальному логарифмическому закону, $S_{уд}$ составляет 13–28 м²/г [6].

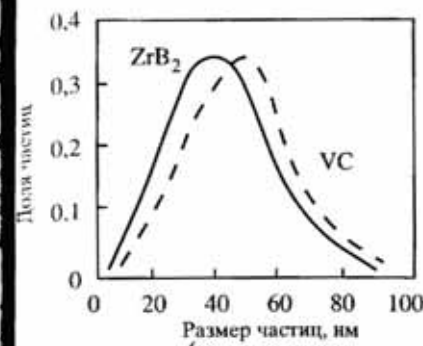


Рис. 2.1. Распределение по размерам частиц диборида циркония и карбида ванадия, полученных плазмохимическим методом [2]

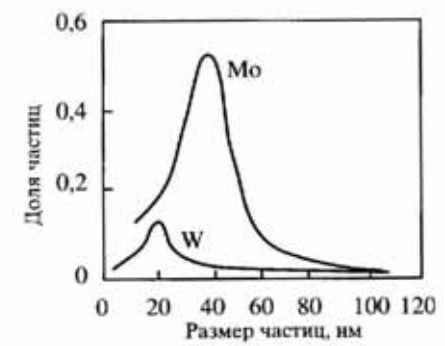


Рис. 2.2. Распределение по размерам частиц вольфрама и молибдена, полученных плазмохимическим методом [1]

К недостаткам переработки в плазме газообразных соединений следует отнести высокую коррозионную активность летучих соединений и их значительную стоимость. Для порошкового сырья возможна его неполная переработка, а также присутствие примесей исходных металлов и восстановителя.

К плазмохимическому методу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси [7]. Лазерный нагрев обеспечивает контролируемое гомогенное зародышеобразование и исключает возможность загрязнения. Размер частиц НП уменьшается с ростом интенсивности лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газореагентов.

Газофазный синтез с использованием лазерного излучения для создания и поддержания плазмы, в которой происходит химическая реакция, оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров. Наиболее известны среди них фуллерены с молекулой C₆₀ и кластер Ti₈C₁₂ [8].

2.2. Электрический взрыв проводников

Быстро развивающимся методом получения НП является электрический взрыв проводника (electrical explosion of wires) при прохождении по нему мощного импульса тока длительностью 10⁻⁵–10⁻⁷ с и плотностью 10⁴–10⁶ А/мм². Для этой цели ис-

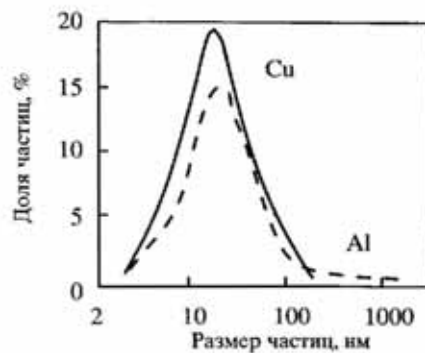


Рис. 2.3. Распределение по размерам частиц порошков меди и алюминия, полученных методом электрического взрыва проводников [10]

[9]. Размер частиц существенно зависит от плотности введенной в проводник энергии и скорости ее ввода. Для НП Cu и Al максимум распределения частиц по размерам при увеличении плотности введенной энергии от $0,8E_s$ до $2,1E_s$ (где E_s — энергия сублимации) смещается от 10 мкм до 10 нм. Однако при больших энергиях распределение сохраняет довольно длинный хвост, простирающийся в область размеров 0,1–1 мкм [10]. Структурное состояние частиц также определяется условиями их получения. По мере увеличения среднего диаметра частиц происходит упорядочение их кристаллической структуры: повышается пикометрическая плотность порошков и протяженность областей когерентного рассеяния, уменьшается величина микроискажения и общая концентрация дефектов [11]. В работах [12, 13] рассматривается получение НП Al_2O_3 с удельной поверхностью $S_{уд}$ до 100 м²/г, состоящих из равного количества α - и β -фаз, и НП TiO_2 (75% — анатаз, 25% — рутил) с $S_{уд}$ до 110 м²/г; форма частиц — сферическая.

2.3. Метод испарения и конденсации

Большое количество методов получения НП основано на использовании процесса испарения материала и конденсации его паров (vaporization-condensation technique или gas evaporation technique). Эти методы делятся по способу испарения материала, а состояние, в котором находится исходный материал (слиток, поро-

шок, проволока), и среда, в которой происходит конденсация пара (инертные газы, азот, метан и др.), могут быть различными [14–18].

Метод получил заметное развитие благодаря использованию разнообразных методов нагрева испаряемого вещества. Испарение материала в тигле проводят посредством, например, высокочастотного индукционного нагрева.

При одинаковом давлении газа переход от гелия к ксенону, т.е. от менее плотного инертного газа к более плотному, сопровождается ростом размера частиц в несколько раз. Увеличение давления инертного газа и давления паров металла (или температуры испарения) приводит к росту размера частиц. Регулирование этих параметров позволяет получать порошки с размером частиц от 5 до 100 нм [19, 20].

Образующиеся частицы имеют сферическую или ограниченную форму. При размерах менее 5 нм частицы склонны к образованию агрегатов, а при размерах частиц более 25 нм — это почти всегда одиночные частицы. Обычно частицы имеют логарифмически нормальное распределение по размерам, обусловленное их коалесценцией [21]. Этим методом получают порошки не только металлов и их соединений, но и сплавов и интерметаллидов [22].

Аморфные (Al_2O_3 , SiO_2) и кристаллические (Y_2O_3) оксидные порошки были получены посредством испарения массивных оксидов, нагреваемых электронным пучком в инертной атмосфере [23]. Химический состав порошков близок к стехиометрическому, порошки сильно агломерированы и имеют насыпную плотность около 0,01 от плотности кристалла.

При давлении особо чистого гелия $1,3 \cdot 10^2$ Па получили НП Ag и Pd со средним размером частиц 8–10 нм, а в смеси гелия с кислородом (80:20) при давлении 10^4 Па получили НП MgO [24]. При испарении на воздухе получены НП Fe_2O_3 со средним размером частиц (монокристаллов) от 10 до 30 нм (рис. 2.4), а также In_2O_3 со средним размером частиц от 10 до 100 нм [25].

Для получения НП применяют также плазменный, лазерный и дуговой способы нагрева. Получены НП карбидов, оксидов и нитридов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере метана (в случае карбидов), кислорода (в случае оксидов), азота и аммиака (в случае нитридов) [26]. Импульсное лазерное испарение металлов в атмосфере инертного газа (He или Ar) и газа-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) позволяет получать смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-оксидные смеси. Лазер-

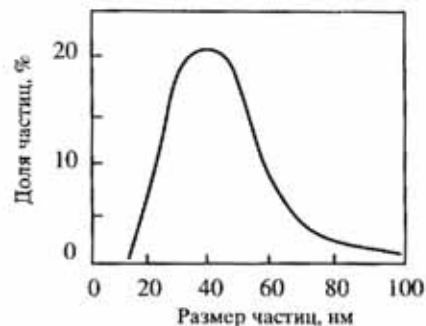


Рис. 2.4. Распределение по размерам частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных методом испарения-конденсации [25]

окислительной среде получены НП ZnO со средним размером частиц 10–15 нм [26, 27].

Одним из видов этого метода является метод молекулярных пучков малой интенсивности. Испаряемое вещество помещают в нагревательную камеру с отверстием, через которое испарившиеся частицы в вакууме попадают на подложку. В случае сверхзвукового истечения плотного горячего пара из сопла происходит его охлаждение и превращение в перенасыщенный пар, в котором могут зарождаться кластеры.

Преимуществом этого метода является возможность получения чистых НП металлов, сплавов и соединений. Содержание примесей определяется содержанием примесей в исходных испаряемых материалах. Получают НП с узким распределением частиц по размерам.

Недостатком этого метода является высокая трудоемкость, низкая производительность, необходимость сложного специального оборудования. В качестве исходных материалов используют специально приготовленные прекурсоры (например, в виде порошков) заданного химического состава.

2.4. Левитационно-струйный метод

Важной особенностью левитационно-струйного метода (flowing gas evaporation technique) является испарение металла в потоке инертного газа, например, из непрерывно подпитываемой и разогреваемой высокочастотным электромагнитным полем жидкой металлической капли (рис. 2.5). С увеличением

способ нагрева обеспечивает стабильное испарение веществ с низким давлением паров (Al_2O_3 , BN). Однако этот метод не пригоден для материалов с высоким коэффициентом отражения (например, металлов). Результаты экспериментов со сплавами Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-V, Fe-Ni-Co, Co-Ni показали, что средний по объему состав частиц совпадает с составом исходного материала [14]. Испарением металлической мишени в

скорости потока газа средний размер частиц уменьшается от 500 до 10 нм, а распределение частиц по размеру сужается [28, 29].

Получены НП марганца с размером частиц (ромбической формы) от 20 до 300 нм, имеющие средний размер 30 нм [30]. Следует отметить, что ранее методом испарения-конденсации были получены двухфазные НП Mn. НП Sb получены с аморфной структурой и средним размером частиц 20 нм, в то время как методом испарения-конденсации получали частицы с кристаллической структурой. Указанные отличия порошков, полученных разными методами (левитационно-струйным и испарения-конденсации), обусловлены, по-видимому, большей скоростью заковки в потоке инертного газа.

Особенность метода криогенного плавления, являющегося разновидностью левитационно-струйного метода, заключается в том, что плавление проволоки проводят в охлаждающей жидкости, например, в жидком азоте [32].

2.5. Метод газозафазных реакций

Метод газозафазных реакций заключается в использовании химических реакций паров соединений металлов, гомогенном образовании зародышей из газовой фазы и дальнейшем их росте [33]. При этом можно использовать реакции термического разложения соответствующих газообразных соединений на твердые и газообразные вещества (например, $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiC} + 3\text{HCl}$), а также химические реакции реагентов (например, $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$). В качестве исходного сырья в основном применяются хлориды металлов, а также оксихлориды, алкоксиды и алкильные соединения. Размер получаемых частиц зависит от темпера-

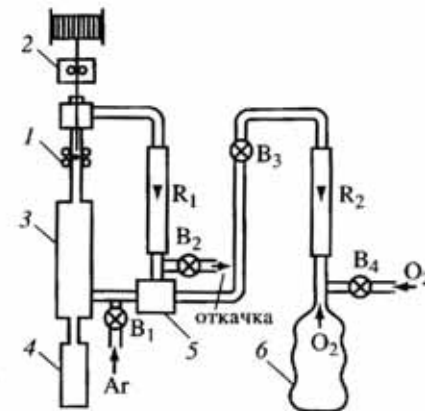


Рис. 2.5. Схема установки получения нанопорошков левитационно-струйным методом [31]:

1 – индуктор, 2 – механизм подачи проволоки, 3 – фильтровое устройство, 4 – контейнер для порошка, 5 – насос для циркуляции газа, 6 – мягкий контейнер для кислорода, R_1 и R_2 – ротаметры, B_1 , B_2 , B_3 и B_4 – вентили

туры пламени или плазмы и скорости охлаждения. НП SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и смешанные оксиды обладают размером частиц от 6 до 600 нм [34]. В работе [35] показано, что при газофазном синтезе НП нитрида кремния Si_3N_4 с увеличением температуры синтеза от 900 до 1150 °С размер частиц порошка уменьшается от 120 до 30 нм. Метод газофазного синтеза, инициированного лазерным лучом, используется для получения керамических НП. Порошки синтезируют в условиях статичного или текучего газа, попеременно и встречно направленных газовых потоков и лазерного пучка [36]. Порошок TiB_2 синтезирован из смеси TiCl_4 и B_2H_6 . Также получены порошки В, TiO_2 и Al_2O_3 , частицы Si, Si_3N_4 и SiC сферические и однородные, размер частиц от 20 до 300 нм. Так в работе [37] методом газофазного синтеза, инициированного лазерным лучом, рассматривается получение НП SiC с $S_{\text{уд}} = 53 \text{ м}^2/\text{г}$, а также НП $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (содержащие 0,2 мас.% углерода и 0,4 мас.% азота), которые после отжига при 1400 °С переходили в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $S_{\text{уд}}$ до 70 $\text{м}^2/\text{г}$. В работе [38] пиролизом триметилсиллил карбодимида описывается получение НП системы SiCN с $S_{\text{уд}} = 54 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для производства НП применяют метод высокотемпературного гидролиза (гидролиз в пламени), основанный на взаимодействии соединений, преимущественно хлоридов, в $\text{H}_2\text{-O}_2$ -пламени. Возможно получение многокомпонентных соединений, достижение гомогенности распределения на молекулярном уровне. Получены НП SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 с высокой удельной поверхностью [39].

Метод позволяет получать металлы, оксиды, бориды, нитриды, силициды. В зависимости от параметров проведения процесса (температуры, давления, скорости подачи реагентов) кроме порошков можно получать пленки и нитевидные кристаллы.

2.6. Разложение нестабильных соединений

Одним из перспективных способов получения НП является разложение нестабильных соединений. Размер частиц конечного продукта есть компромисс двух процессов – процесса разложения исходного соединения и процесса спекания частиц конечного продукта. Спекание частиц можно уменьшить, проводя быстрое разложение исходных продуктов при высокой температуре и последующее охлаждение конечного продукта, а также разделяя частицы сразу после их образования. Кинетика и механизмы термического разложения многих азидов, оксалатов, перхлоратов,

стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, тарتراتов, ацетатов, гидроксидов и т.д. достаточно хорошо исследованы [14–16].

Спиртовые производные металлов (алкоголяты) применяются в качестве исходных веществ для получения оксидных НП. Оксиды получают в результате реакций: термолиза, окисления и гидролиза. Преимущества использования алкоголятов обусловлены, прежде всего, низкими температурами образования оксидов, что определяет их высокую, причем регулируемую дисперсность, высокую химическую активность и спекаемость. Высокая чистота образующихся оксидов определяется возможностью глубокой очистки алкоголятов от соединений других металлов вследствие их летучести и растворимости в органических растворителях.

В сравнении с осаждением из растворов неорганических солей алкоксометод позволяет существенно (в десятки раз) сократить реакционные объемы, исключить трудоемкие и весьма малоэффективные операции отмывки студнеобразных, плохо фильтрующихся осадков. Так, средний размер частиц порошка $\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,45})_{0,975}\text{O}_3$, полученного алкоксометодом, составляет 10–15 нм, а максимальный размер не превышает 40 нм [40]. Конечные продукты (оксиды) демонстрируют различную ориентационную связь с исходным материалом. Оксид магния, полученный из игольчатого тригидрата углекислого магния, сохраняет игольчатую форму, несмотря на уменьшение в объеме почти на 70%. Площадь поверхности продукта зависит от плотности центров кристаллизации внутри каждого кристалла реагента. Каждый зародыш растет, и, если исходный материал не способен противостоять сдвиговой деформации, возникающей в результате изменения объема при разложении, происходит расщепление и образование каналов, по которым удаляются летучие продукты реакции, что содействует ее протеканию.

Исследовано радиационное, термическое и взрывное разложение азидов серебра. Получены частицы Ag размером от 10 нм до 1 мкм, причем распределение по размерам имеет два хорошо выраженных максимума при 20 и 200 нм (рис. 2.6) [41]. Форма малых частиц (до 100 нм) близка к сферической, а большие частицы имеют ярко выраженную огранку. Полученные таким методом НП Ag, Pb и Cd обладают высокой химической стойкостью.

Порошки церата бария BaCeO_3 , полученные термолизом соосажденных оксалатов, также имеют бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 2.7). Повышению дисперсности порошка и снижению среднего размера агрегатов способствует уве-

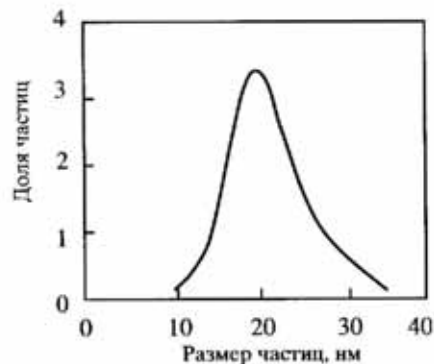
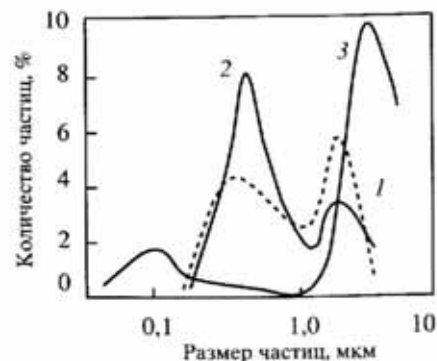
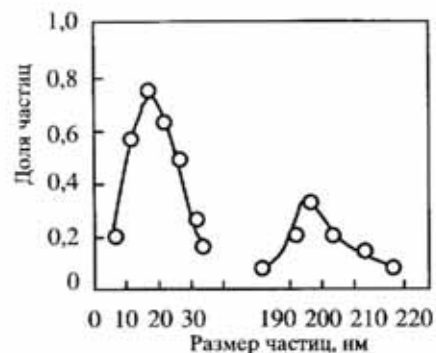


Рис. 2.6. Распределение по размерам частиц нанопорошка серебра, полученных быстрым разложением азидов серебра [41]

Рис. 2.7. Распределение по размерам частиц ВаСеОз, полученных медленным нагревом оксалатов (1), быстрым нагревом оксалатов (2) и частиц исходных оксалатов (3) [42]

Рис. 2.8. Распределение по размерам частиц порошка железа, полученных разложением паров карбонила железа [51]

личение скорости нагрева при термолизе, препятствующее образованию прочных межкристаллитных перешейков [42].

Пиролизом формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470–530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100–300 нм.

Распространенным методом получения высокодисперсных металлических порошков является восстановление соединений металлов (гидроксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при температуре мене 500 К. Достоинством этого метода является низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам.

Термическим разложением в среде водорода оксалата никеля получен порошок Ni с удельной поверхностью до 10 м²/г [43] и содержанием оксидов никеля 1–2 мас.%. Термическим разложением формиата никеля на воздухе получен порошок Ni с $S_{уд} = 5 - 10$ м²/г [44]. Пиролизом формиатов меди, никеля и кобальта в среде аргона получены порошки этих металлов со средним размером частиц 20–80 нм, однако имеет место неоднородность фракционного со-

става [45]. НП Cu и Ni нашли применение в качестве промежуточной прокладки при диффузионной сварке разнородных материалов [46]. Термическим разложением смешанных оксалатов получены твердые растворы оксидов Al₂O₃, Cr₂O₃ и Fe₂O₃, которые далее восстанавливали в водороде и получали композиционные порошки FeCr–Al₂O₃, FeCr–Cr₂O₃ и Cr–Al₂O₃ с $S_{уд}$ до 1 м²/г, причем металлические частицы размером 8–11 нм располагались внутри зерен [47]. Термическим разложением гексаметилдисилазана получены различные НП системы Si–C–N–O с $S_{уд} = 272-568$ м²/г и размером частиц 6–10 нм [48].

По методу восстановительного пиролиза производится термообработка водорастворимых соединений в среде водорода. Например, термообработка соли Co(En)₃WO₄ при температуре 600 °С в среде водорода приводит к образованию пористых агрегатов, состоящих из частиц размером около 10 нм, причем соотношение числа атомов W и Co составляет 50:50 [49, 50].

На рис. 2.8 представлено распределение по размерам наночастиц железа, полученных разложением паров карбонила железа [51].

Метод восстановительного термического разложения комплексных соединений металлов позволяет получать НП твердых растворов соответствующих металлических компонентов. Методом термолиза комплексного соединения [Co(NH₃)₆][Fe(CN)₆] получен нанопорошок твердого раствора кобальт-железа в виде конгломератов, сформированных из частиц со средним размером около 100 нм [52].

Методом пиролиза паров этанола получены углеродные волокнистые наноматериалы [53]. Использование внутреннего нагревателя, непосредственно контактирующего с парами этанола, приводит к активации реакционной смеси и снижению температуры селективного осаждения волокнистого углеродного наноматериала на подложку до 330–350 °С, что на 150 °С ниже, чем при обычном пиролизе с внешним нагревом [54].

2.7. Метод криохимического синтеза

Процесс получения НП методом криохимического синтеза (или вакуумной сублимационной технологией) включает в себя приготовление раствора обрабатываемого вещества (например, солей), быстрое замораживание полученного раствора

(например, распылением в камеру с жидким азотом) и сублимацию растворителя [55]. Полученный продукт состоит из мельчайших пористых гранул, которые легко размалываются в порошок, размер частиц которого близок к размеру частиц растворенных солей, сформировавшихся на стадии замораживания. Термическим разложением (прокаливанием) полупродукта на воздухе получают оксиды, восстановлением – порошки металлов, селективным восстановлением – металлооксидные соединения. Увеличение скорости замораживания приводит к уменьшению размера частиц. Быстрое замораживание исходного раствора проводят распылением в камеру с жидким азотом, распылением в вакуум (испарительное замораживание), нанесением раствора на охлаждаемую поверхность (контактная кристаллизация) [56].

Криохимический метод можно считать универсальным методом получения солеобразных многокомпонентных прекурсоров (химических предшественников) для синтеза материалов [55, 57]. Криохимическая технология основана на сбалансированном сочетании процессов нагрева и охлаждения, причем охлаждение используют для предотвращения неконтролируемых изменений промежуточных и целевых продуктов. Важной стадией является быстрое замораживание (например, в жидком азоте) раствора, содержащего соли металлов, который предварительно диспергирован в виде капель. Полученный в форме гранул замороженный раствор солей подвергают сублимационному обезвоживанию (сушке) для получения однородных солевых предшественников.

Процессы криохимического синтеза солевых предшественников легли в основу получения разнообразных функциональных материалов. Дисперсные порошки, полученные термическим разложением солевых предшественников, помимо химической однородности отличаются также микропластичностью, высокой реакционной способностью и способностью к спеканию.

Преимуществом данного метода является возможность получения гомогенных порошков сложного состава. Например, получены порошки оксида меди ($S_{уд} = 3-6 \text{ м}^2/\text{г}$) и оксида иттрия ($S_{уд} = 10-40 \text{ м}^2/\text{г}$) [55, 58], а также порошки системы $\text{Al}_2\text{O}_3-10 \text{ мас.}\% \text{ ZrO}_2-2 \text{ мас.}\% \text{ MgO}$ ($S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$) [59], ферриты.

2.8. Золь-гель метод

Другим перспективным методом является золь-гель (sol-gel) процесс, разработанный для оксидной керамики. Процесс включает в себя приготовление растворов солей металлов или алкоксидов металлов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом и образованием золь-гелей оксидов и гидроксидов металлов, которые характеризуются большим избытком энергии. Благодаря избыточной энергии таких золь-гелей происходит их агрегирование с образованием геля. В результате образуется оксидный полимер (гель), который затем подвергается старению, промывке, сушке и термообработке. Метод характеризуется сложностью аппаратного оформления, высокой чистотой синтезированных соединений (99,95%) и разнообразием получаемых порошков. В основном таким методом получают субмикронные порошки, но получены также порошки соединений SrZrO_3 и SrTiO_3 с размером частиц 5–10 нм [60]; ZrO_2 , $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов 8–10 нм [61], а также порошки BaTiO_3 со средним размером частиц от 15 до 700 нм, TiO_2 со средним размером сферических частиц 15 нм и $\text{NiO}-\text{ZrO}_2$ со средним размером частиц NiO 10–30 нм и ZrO_2 5–10 нм [62].

2.9. Химико-металлургический метод (метод осаждения из растворов)

Одним из наиболее изученных методов получения НП является химико-металлургический метод или метод химического осаждения из растворов. Метод включает в себя приготовление растворов солей соответствующих металлов, создание подходящих условий осаждения (регулирование pH путем добавления буферных растворов, поддержание необходимой температуры), добавление осадителя и отделение осадка гидроксида. В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака, щелочи (NaOH), углекислый аммоний, щавелевую кислоту, оксалат аммония. В качестве осаждаемых веществ предпочтительно использовать растворимые азотно-кислые соли.

В качестве осаждаемых веществ возможно использовать соли серной и хлорной кислот $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

В качестве растворителя используют дистиллированную воду. Осаждение гидроксидов из растворов солей щелочью можно описать реакцией [63]:



где А – анионы: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ; К – катионы: Na^+ , NH_4^+ ; Me – катионы: Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ; x, y, n, m – коэффициенты.

Осаждение из растворов, описываемое теорией массовой кристаллизации из раствора [64], включает две основные стадии: образование кристаллических зародышей и их рост. Для получения высокодисперсных осадков необходимо сочетать высокую скорость образования зародышей с малой скоростью их роста. На гранулометрический состав порошков влияет вторичное зародышеобразование [65], происходящее в присутствии уже готовых кристаллитов. Кроме зародышеобразования на дисперсный состав порошка влияют также особенности роста кристаллитов и образование сростков. Распределение частиц порошкового осадка по размерам определяется условиями кристаллизации: степенью пересыщения раствора [66, 67], скоростью перемешивания раствора [67], температурой [68, 69], концентрацией примесей [67–70] и продолжительностью процесса осаждения [71]. Увеличению дисперсности осадков способствуют большие пересыщения, высокие скорости перемешивания, повышение температуры раствора, наличие затравочных кристаллов.

Метод позволяет получать оксидные НП или, после термообработки в восстановительной среде, НП чистых металлов.

Преимуществом метода является возможность совместного осаждения нескольких гидроксидов сразу из многокомпонентных растворов. Метод нашел широкое применение при получении многокомпонентных порошков, например, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ [72], $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ [73], Fe-TiO_2 [74], а также порошков сплавов. Основными недостатками метода является использование больших объемов, значительное содержание примесей, заметный рост частиц в процессе синтеза, значительный разброс частиц по размерам.

Осаждение проводят в основном при комнатной температуре, что не требует применения сложного химического оборудования. На одной установке можно получать различные порошки.

После осаждения и промывки гидроксидов их восстанавливают, например, в водороде [75]. Порошок засыпают тонким слоем высотой около 1 см в кварцевую лодочку длиной около 10 см и шириной 4 см, которую помещают в вакуумно-плотную реторту

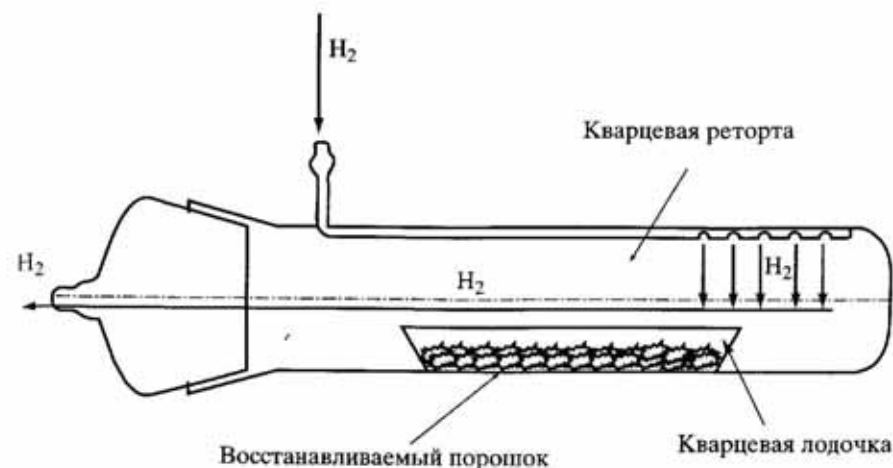


Рис. 2.9. Схема реторты для восстановления порошков

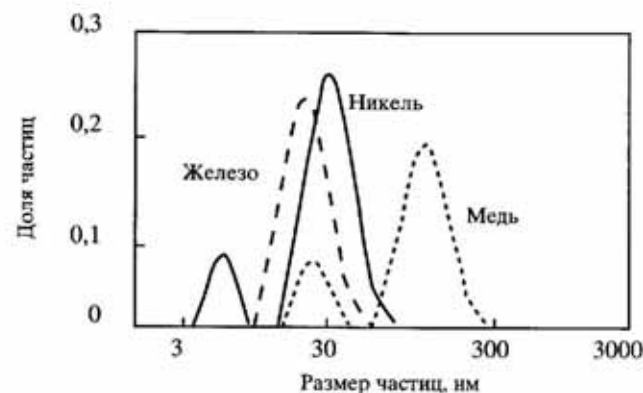


Рис. 2.10. Распределение по размерам частиц нанопорошка никеля, железа и меди, полученных химико-металлургическим методом

диаметром 6 см и длиной 80 см. Схема реторты, которую помещали в печь, представлена на рис. 2.9.

В последние годы метод осаждения стали называть химико-металлургическим методом получения НП, который заключается в синтезе маловодных гидроксидов (методом гетерофазного взаимодействия) и их термообработке в восстановительной среде (например, в водороде) в случае получения металлических (или металлокерамических) порошков, или на воздухе – в случае получения оксидных порошков [76–79]. Получены НП Fe, Cu, Ni, Co, Mo, W, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и их композиции [80]. Характеристики некоторых порошков, полученных этим методом, представле-

Таблица 2.1. Характеристики керамических нанопорошков

Свойства	Материал		
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ (0–10 мол.% Y ₂ O ₃)	TiO ₂
Удельная поверхность, м ² /г	60–90	90–130	80–100
Размер частиц, нм	60–100	20–60	35–70
Средний размер частиц, нм	80	30	40
Примеси, мас. %	<0,01	<0,001	<0,001

Таблица 2.2. Характеристики металлических нанопорошков

Свойства	Материал		
	Ni	Fe	Cu
Удельная поверхность, м ² /г	до 120	до 130	до 110
Размер частиц, нм	5–40	10–40	20–100
Средний размер частиц, нм	25	30	50
Содержание примесей, мас. %	O	0,1–0,5	0,1–0,5
	N	0,01–0,05	0,01–0,4
	S	–	0,02–0,04
	Cl	0,001	–

ны в табл. 2.1 и 2.2. Метод позволяет получать НП узкого фракционного состава с низким содержанием примесей, не требует использования дорогого технологического оборудования; переход от выпуска одного порошка к другому легко осуществим. Удельная поверхность полученных НП находится в интервале от 50 до 130 м²/г, содержание кислорода в НП Fe, Cu и Ni около 1,2, 0,65 и 0,05 мас. % соответственно (рис. 2.10). Фотографии частиц приведены на рис. 2.11. В качестве восстановителя оксидных соединений используют водород, оксид углерода, твердый углерод, а также металлы (натрий и калий).

Для получения таких наноразмерных элементов электронной техники как квантовые точки и проволоки, одноэлектронные транзисторы наиболее предпочтительны сульфиды и селениды тяжелых металлов [81–86]. Одним из перспективных материалов для квантовых точек является сульфид свинца [87]. Крупнозернистый сульфид свинца является узкощелевым полупроводником с шириной щели около 0,4 эВ [88]. Размер частиц сульфида свинца, которые обладают необходимыми свойствами, составляет несколько десятков нанометров. Нанопорошок сульфида свинца синтезировали методом химического осаждения из водных растворов, заключающимся в проведении реакции между раствори-

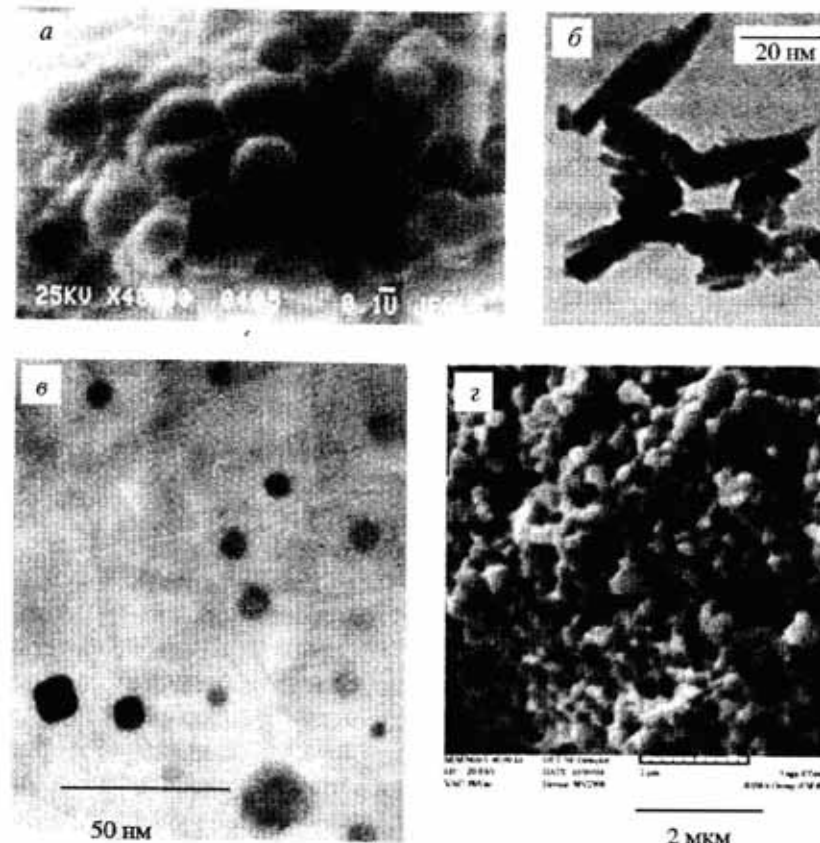


Рис. 2.11. Частицы порошка гидроксида железа (а), железа (б), никеля (в) и вольфрамового сплава (г)

мым комплексным соединением свинца Pb(CH₃COO)₂ и сульфидизатором, в качестве которого использовали диамид тиоугольной кислоты (тиокарбамид) (NH₂)₂CS [89, 90]. Регулирование размера частиц осуществляли благодаря изменению числа зародышей кристаллической фазы PbS в начальный период осаждения. Частицы PbS представляют собой монокристаллы со средним размером 60 нм [81].

2.10. Гидротермальный синтез

Метод основан на процессах, происходящих в водных средах при повышенных температурах (100–370 °С) и давлениях (до 100 МПа), при которых реализуются химические реакции (гидротермального разложения, окисления), не происходящие в обычных условиях. Метод позволяет получать оксидные НП с узким распределением частиц по размерам. Широкое промышленное внедрение сдерживается периодичностью процесса синтеза, высокой стоимостью и сложностью оборудования [91–94].

2.11. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Экстремальные условия, характеризующие процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза химических соединений, а именно: высокие температуры, большие скорости синтеза, одновременное протекание химического превращения и структурообразования влияют не только на химический и фазовый состав образующихся продуктов, но и на морфологию и размер частиц. Предварительные исследования показали, что процесс горения сопровождается первичным структурообразованием, и в волне горения могут образовываться первичные частицы продукта размером менее 200 нм. После окончания химической реакции происходит увеличение размера частиц в результате процесса вторичного структурообразования, сопровождающегося собирательной рекристаллизацией [95, 96].

При химико-термической обработке измельченного спека СВС продукта соответствующими растворами происходит удаление примесей, растворение дефектных слоев на границе кристаллитов. В результате этого спек распадается на монокристаллические частицы, размеры которых могут соответствовать размерам первичных кристаллитов, сформировавшихся во фронте горения в процессе СВС, и не превышать 100–200 нм. Кроме разрушения агломератов происходит также равномерное уменьшение объема частиц синтезированного соединения в результате их частичного растворения. При этом сами первичные кристаллиты сохраняют химический состав. Процесс получил название “химическое диспергирование”. Для извлечения заданного порошка из

измельченного продукта синтеза с использованием метода химического диспергирования необходимо подбирать условия, при которых потеря целевого продукта была бы минимальной, а побочные соединения удалялись полностью.

Варьирование параметров СВС (соотношения реагирующих компонентов, наличия регулирующих добавок, давления инертного газа, скорости горения, скорости остывания продукта, времени измельчения полупродуктов) позволяет изменять морфологию и размер частиц порошков карбида вольфрама, карбида титана, диборида титана, нитрида кремния и силана.

2.12. Механосинтез

Метод механического легирования, разработанный для получения дисперсно-упрочненных материалов [97, 98], применяют для получения порошков с нанокристаллической и аморфной структурой [99–101].

При механическом измельчении частиц конкурируют два процесса: уменьшение размеров частиц вследствие их разрушения и их агрегация. Если при размоле второй процесс превалирует над первым, то дисперсность порошка будет уменьшаться (рис. 2.12) [102]. Если скорости процессов диспергирования и агрегирования сравниваются и в течение некоторого времени это равенство сохраняется, то уменьшения размеров частиц не происходит. Например, после 64 ч размолы порошков $Fe_{80}B_{13}Si_7$ с размером частиц 75–250 мкм образуются частицы размером около 10 нм, и дальнейший размол не приводит к уменьшению частиц [103].

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, в результате которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов [102–104].

В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация этого поля может происходить путем выделения тепла, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит посте-

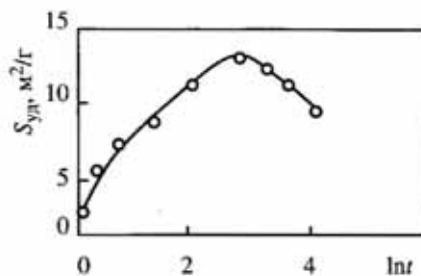


Рис. 2.12. Кинетика диспергирования порошка $ZnFe_2O_4$ [102]

пенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием, пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Наконец, каналом релаксации поля напряжений может быть химическая реакция, инициируемая различными механизмами.

Для размолта и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5–10 нм. Так, при помолта в шаровой мельнице борида β -FeB удалось получить порошок α -FeB со средним размером кристаллитов примерно 8 нм [105]. Порошки карбидов бора, титана, циркония, гафния, ванадия, тантала, вольфрама, полученные механохимическим синтезом в мельницах, имели средний размер частиц 6–20 нм [103].

Нанокристаллические сплавы Fe–Ni и Fe–Al с размером зерен 5–15 нм синтезировали размолта порошков металлов в шаровой вибромельнице в течение 300 часов [106]. В работе [107] методом механического легирования получен порошок чистого ниобия с размером частиц около 0,5 мкм и размером кристаллитов, после 6 ч обработки, 2,3 нм.

Однако существует предел механического измельчения твердых тел, препятствующий в ряде случаев получению нанопорошков с узким распределением частиц по размерам [108]. Кроме того, высокие энергетические воздействия на измельчаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования.

2.13. Электролитический метод

Электролитический метод используют для синтеза металлических порошков (Fe, Ni, Cu и др.) с размером частиц 80 нм [109], которые выделяются в виде осадка на катоде [110]. Подбор электролита, его концентрации и температуры, электрических характеристик процесса позволяет осаждать металл в виде губки, покрытия или порошка.

Существуют следующие разновидности этого метода:

- метод электроосаждения в двухслойной ванне на вращающихся катодах, позволяющий получать порошки металлов с размером частиц 0,2–5 мкм;

- электрофлотационный метод, в основе которого лежит процесс осаждения в двухслойной ванне с неподвижным пористым катодом при наличии в поверхностном слое поверхностно-активного вещества (ПАВ);

- электролиз расплава металлов, для которого в растворе неорганической жидкости (кислоты) в качестве анода используют металл, а в качестве катода – жидкий металл (например, ртуть), в котором осаждают металлический порошок (Fe, Ni, Co и Fe–Co-сплавы).

Значительную роль в процессе получения НП электролизом играют процессы переноса тепла и массы, оказывающие определяющее влияние на зародышеобразование, скорость роста частиц, распределение по размерам и форму. В работе [111] рассмотрен ряд задач о расчете температурного поля катода с учетом нестационарности процесса теплообмена с электролитом в одномерной и пространственной постановках. Выполнены расчеты по распределению температуры по толщине и радиусу катода. Полученные результаты согласуются с опытными данными: максимальная температура катода 60–80 °С в зависимости от электрической мощности процесса, изменение температуры по радиусу катода 8–10 °С, время выхода процесса нагрева катода на установившееся состояние составляет несколько секунд. Выполнены расчеты размеров теплового и динамического пограничных слоев вблизи поверхности катода при получении НП Cu. Толщина теплового пограничного слоя (60–70 мкм), где наиболее интенсивно протекают процессы зародышеобразования и конденсации, на порядок меньше толщины динамического слоя. В зависимости от режима получения и состава электролита частицы НП Cu имеют многогранную или игольчатую форму.

2.14. Микроэмульсионный метод

В последние годы развивается метод синтеза НП в наноразмерных “реакторах”, к которым относятся мицеллы. Обратные мицеллы представляют собой капли воды, диспергированные в гидрофобной жидкости. Микроэмульсионный метод

включает приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей (водный раствор и масло), осаждение гидроксида металла в пределах капель водной фазы посредством добавления органического осадителя, разделение компонентов и сушку продукта осаждения [112]. Получены порошки Y_2O_3 со средним размером частиц 0,8–1,0 мкм сферической формы, несклонные к агломерированию [113], а также частицы Ag размером 2,0–2,5 нм [114].

2.15. Жидкофазное восстановление

Метод химического (или жидкофазного) восстановления из растворов применим в основном к таким металлам как Cu, Ag, Ni, имеющим невысокие значения восстановительного потенциала [115]. Метод заключается в приготовлении раствора органической соли соответствующего металла с последующим добавлением сильного восстановителя (гидразина H_2N-NH_2 , гипофосфита кальция Na_3PO_2Ca , формальдегида HCOH) и отделением выпавшего в осадок металлического порошка. На свойства образующегося порошка оказывают влияние скорость осаждения, pH среды и добавки ПАВ.

Полученные порошки имеют размер частиц 20–40 нм и узкое фракционное распределение. Так, например, НП меди получают, приливая к водному раствору гидразингидрата, содержащего сульфат лития, раствор нитрата меди в 4-метилпентаноне. Полученную эмульсию перемешивают, и после расслаивания НП меди находится в органической фазе, которую отделяют, фильтруют и сушат; полученный НП меди обладает гидрофобными свойствами [116].

В работе [117] рассмотрено получение НП сплавов Fe–Ni–B со средним размером частиц 10–30 нм. При содержании бора более 18 ат.% частицы сплава имели аморфную структуру, а при меньшем содержании бора – кристаллическую. Величина коэрцитивной силы полученных порошковых сплавов увеличивалась с ростом содержания Ni и составляла для состава $Fe_{63}Ni_{24}B_{13}$ порядка 1,3 кЭ.

2.16. Ударно-волновой или детонационный синтез

Детонационный синтез позволяет получать НП в динамических условиях. С помощью ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа и длительности ее воздействия 10–20 мкс получают алмазные НП со средним размером частиц 4 нм. Более технологично получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода [56]. Этим способом получены различные морфологические формы углерода и НП оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn [118, 119]. Ударно-волновое воздействие на пористые структуры, например, $ZrO_2-Y_2O_3$, приводит к их разрушению и образованию нанопорошков.

2.17. Кавитационно-гидродинамический, ультразвуковой, вибрационный методы

Кавитации (пустоты) образуются в жидкости в результате местного понижения давления при увеличении скорости ее движения (гидродинамическая кавитация) или при прохождении акустической волны (акустическая кавитация). При схлопывании за 10^{-3} – 10^{-5} с парогазовых микропузырьков излучается ударная волна с давлением 0,1–1 ГПа, которая может привести к разрушению твердых частиц. Разрежение, создаваемое ультразвуковой волной с частотой выше 16 кГц в жидкости, приводит к возникновению кавитации [56]. В работе [120] рассматривается получение нанопорошков TiO_2 , ZrO_2 , NiO и CeO_2 .

Вибрационный метод основан на том, что сосуд подвергается вибрационному воздействию с определенными (резонансными) частотой и амплитудой. Метод применяют как для диспергирования, так и для гомогенизации многофазных сред.

Методом ультразвукового распыления и пиролиза водных растворов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ получены наночастицы оксида алюминия [121].

В результате ультразвукового воздействия на карбонил железа получен нанопорошок железа со средним размером частиц 20 нм, частиц сплава Fe–Co размером 10–20 нм, частиц Mo_2C размером 2–3 нм [122, 123].

2.18. Метод получения нанопорошков диспергированием объемных материалов путем фазовых превращений в твердом состоянии

Для получения НП используют процесс упорядочения нестехиометрических соединений. Процесс образования упорядоченных фаз сопровождается изменением объема, приводящим к возникновению внутренних напряжений, растрескиванию кристаллитов по границам раздела упорядоченной и неупорядоченной фаз. Этим способом были получены НП карбида ванадия нестехиометрического состава $VC_{0,87}$, в которых кристаллы имели форму искривленных лепестков с диаметром 400–600 нм и толщиной 15–20 нм [56].

2.19. Методы воздействия различными видами излучений

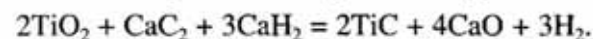
Существуют и некоторые другие методы, которые применяются для синтеза специальных нанопорошков [124, 125].

Высокая активность НП, обусловленная большой удельной поверхностью, приводит к протеканию самопроизвольных процессов: спекание частиц, пирофорность, взаимодействие с окружающей средой. При пассивации (уменьшении химической активности) НП на поверхности частиц создают слой из молекул другого вещества (пассиватора), который защищает их от взаимодействия с окружающей средой. В качестве пассиваторов используют инертные газы, азот, пары тяжелых углеводородов, органические растворители, не содержащие влаги: спирт, гексан, толуол, бензол, эфир, силиконовый лак. Используют также водорастворимые полимеры, например, поливинилпирролидон, который легко удаляется при нагреве [126]. Для пассивации используют микрокапсулирование – создание защитных оболочек из пленкообразующих веществ.

2.20. Гидридно-кальциевый метод

Получение НП тугоплавких соединений, в частности карбидов, представляет в настоящее время большой практический интерес [127]. Гидридно-кальциевый метод, разработанный для карбида титана, заключается в получении порошка карбида титана в результате совместного восстановления-карбидизации оксида титана гидридом и карбидом кальция при нагреве смеси порошков $TiO_2 + CaH_2 + CaC_2$.

На основании термодинамической оценки возможных реакций при нагреве смеси, исследований составов газовой фазы продуктов реакций и получаемых порошков установлено, что процесс получения карбида титана протекает в две стадии: сначала – восстановление оксида титана гидридом кальция до чистого титана, затем – его взаимодействие с карбидом кальция. Суммарная реакция этих процессов выражается уравнением:



Конечный ее продукт – порошок карбида титана в смеси с оксидом кальция. Большое количество разъединителя (оксида кальция) препятствует спеканию частиц карбида титана и гарантирует получение порошка с размером частиц менее 1 мкм. Определен оптимальный температурный интервал проведения реакции: 1100–1200 °С.

Порошок TiC, полученный путем восстановления-карбидизации из смеси $TiO_2 + CaH_2 + CaC_2$ при температуре 1175 °С, не отличается по параметрам тонкой структуры от карботермического TiC, изготовленного при 1800 °С, и практически не содержит свободного углерода. Частицы порошка TiC представляют собой монокристаллы кубической формы с округленными гранями, размеры частиц – от 0,01 до 1 мкм. Абразивная способность этого порошка выше, чем у карбида титана, полученного карботермическим методом. Показатель прочности на сжатие – степень дробления порошка при обработке ультразвуком – незначителен. Это свидетельствует об отсутствии микротрещин, несовершенств кристаллической решетки и, как следствие, о высоких прочностных характеристиках материала. После испытаний удельная поверхность порошка, измеренная по методу БЭТ, практически не изменилась и составила 13,7 м²/г, тогда как у карботермического она возросла в 6 раз – до 24,2 м²/г [128].

2.21. Технология конверсионного распыления

Технология конверсионного распыления (spray conversion process – SCP), разработанная для получения порошков твердых сплавов, включает три основные операции: смешение, сушка и науглероживание.

При смешении водных растворов задается основной конечный состав порошка. В качестве исходных предшествующих химических соединений (прекурсоров) можно использовать хлориды кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитриды кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетаты кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, метавольфрамат аммония $(\text{NH}_2)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, вольфрамат кобальта с этилен диамином $\text{Co}(\text{en})_3\text{WO}_4$, раствор вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) в гидроксиде аммония (NH_4OH).

В процессе сушки распылением водный раствор (пульпа) превращается в легкотекучий порошок, состоящий из гранул, содержащих частицы вольфрама и кобальта.

При науглероживании происходит реакция между твердыми частицами в газовой фазе, в ходе которой порошок превращается в сплав WC–Co. Высушенный и гранулированный порошок поступает в реактор кипящего слоя, в котором порошок реагирует со смесью газов водорода и азота, а затем, в результате реакции со смесью газов CO и CO_2 при повышенной температуре, превращается в нанофазный композит WC–Co. В результате SCP-процесса получают порошки, состоящие из сферических частиц диаметром около 70 мкм, имеющих губчатое строение, в которых кристаллы WC размером около 50 нм вкраплены в кобальтовую матрицу [129].

2.22. Влияние режимов синтеза на минимальный размер металлических наночастиц

Методы получения нанопорошков можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести методы, основанные на сборке частиц из отдельных атомов: физические методы испарения материала с последующей конденсацией его паров, электрический взрыв проводников, методы плазмохимического синтеза, химическое и электрохимическое осаждение. Ко второй группе

Таблица 2.3. Содержание кислорода и водорода в порошках

Содержание примесей	Порошок никеля	Порошок железа	
		Получен методом электрического взрыва проводников	Получен методом водородного восстановления гидроксида
Кислород, мас.%	1,42	2,94	25,24
Водород, см ³ /г	27	25	24

можно отнести методы, основанные на диспергировании материала: механический размол в мельницах, разложение нестабильных соединений и другие методы. Во всех этих методах можно выделить процессы формирования зародышей новых частиц, рост зародышей и их объединение. Например, метод восстановления оксидов сопровождается образованием металлических частиц-зародышей на поверхности исходных оксидных частиц, которое может привести к диспергированию исходных частиц оксидов и росту дисперсности продуктов восстановления. Однако процесс коалесценции приводит к росту частиц. Важно определить минимальный размер частиц, которого можно добиться тем или иным методом, а также оценить влияние температуры процесса синтеза на минимальный размера частиц получаемого порошка.

Одним из факторов, влияющих на распределение частиц по размерам, который приводит к увеличению среднего размера частиц и росту минимального размера частиц, является коалесценция частиц. Слияние двух или более частиц в одну приводит к увеличению их размера. Увеличение температуры и продолжительности процесса синтеза порошка приводит к росту частиц. Среда также оказывает некоторое влияние на их рост. Например, наночастицы меди диаметром около 20–30 нм в высоком вакууме 10^{-9} – 10^{-8} торр быстро спекаются (примерно за 0,5 с) даже при комнатной температуре [130]. Введение кислорода приводит к образованию поверхностного слоя на поверхности медных частиц и к предотвращению спекания отдельных частиц. Такая жидкоподобная коалесценция наночастиц наблюдалась также для островков золота [131].

В работе [132] представлены результаты экспериментальных исследований влияния температуры отжига в течение 30 мин в вакууме и водороде на дисперсность двух нанопорошков железа, полученных методом водородного восстановления гидроксида и методом электрического взрыва проводников, а также нанопо-

рошка никеля, полученного методом электрического взрыва проводников. Содержание кислорода и водорода в порошках приведены в табл. 2.3.

Определение удельной поверхности порошков проводили по адсорбции азота методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Результаты исследований приведены на рис. 2.13. С увеличением температуры отжига до 600 °С в водороде удельная поверхность порошков быстро падает от 9,1 м²/г (для никеля), 10,8 м²/г (для нанопорошка железа, полученного методом электрического взрыва проводников) и 28,1 м²/г (для нанопорошка железа, полученного методом водородного восстановления гидроксида) до 0,2 м²/г (для этих трех порошков). При отжиге порошков в вакууме уменьшение удельной поверхности происходит менее интенсивно: отжиг при 1000 °С приводит к уменьшению удельной поверхности всех порошков до 0,9 м²/г.

Пересчет экспериментальных значений удельной поверхности S по формуле:

$$d_{\text{ср}} = 6/(\rho S) \quad (2.1)$$

позволяет оценить средний размер частиц порошков $d_{\text{ср}}$, где ρ – плотность материала. На рис. 2.14 представлены графики зависимости среднего размера частиц от температуры отжига в водороде и в вакууме, полученные из графиков зависимости удельной поверхности, представленных на рис. 2.13. Отжиг в водороде приводит к более значительному росту частиц, чем отжиг в вакууме.

При степени восстановления до металла более 90–95% наблюдается падение дисперсности продуктов восстановления вследствие спекания металлических частиц. В качестве примера на рис. 2.15 представлены графики изменения общей удельной поверхности (S) и удельной поверхности металлической составляющей при восстановлении водородом порошков оксидов молибдена MoO_3 , оксидов рения Re_2O_7 и оксидов вольфрама WO_3 [133, 134].

Экспериментальные исследования распределения частиц по размерам показывают, что минимальный размер металлических частиц (Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W), полученных водородным восстановлением гидроксидов, больше нескольких нанометров и увеличивается с ростом температуры восстановления [135].

Рассмотрим процесс коалесценции двух сферических частиц радиусом r и массой $m = \rho_r (4/3) \pi r^3$ (где ρ_r – плотность материала частицы в твердом состоянии) в одну сферическую частицу радиусом R и массой $2m$. Из аддитивности массы частиц получаем

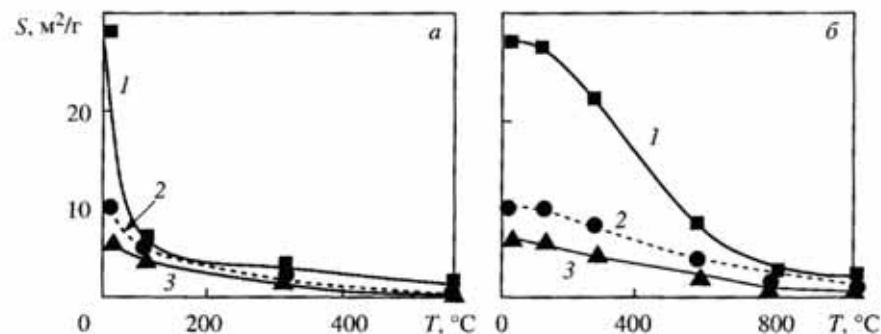


Рис. 2.13. Влияние температуры отжига в водороде (а) и в вакууме (б) на удельную поверхность нанопорошков железа (1, 2) и никеля (3), полученных методами восстановления гидроксида железа (1) и электрического взрыва проводников (2, 3)

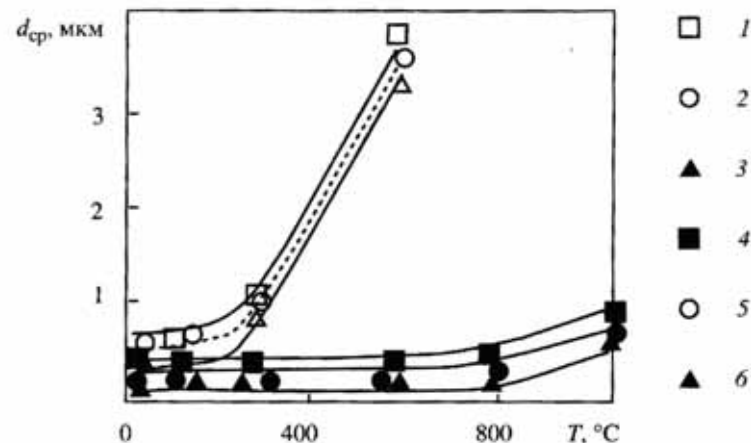


Рис. 2.14. Зависимость от температуры отжига в водороде (1–3) и в вакууме (4–6) среднего размера частиц порошков: железа, полученного методами восстановления гидроксида железа (1, 4); железа, полученного методом электрического взрыва проводников (2, 5); никеля, полученного методом электрического взрыва проводников (3, 6)

уравнение:

$$2(4/3) \pi r^3 \rho_r = (4/3) \pi R^3 \rho_{\text{ж}}, \quad (2.2)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность материала частицы в жидком состоянии.

Объединение двух малых частиц в одну большую приводит к уменьшению площади поверхности частиц и, следовательно, к уменьшению их поверхностной энергии. Предположим, что уменьшение поверхностной энергии частиц может привести к ра-

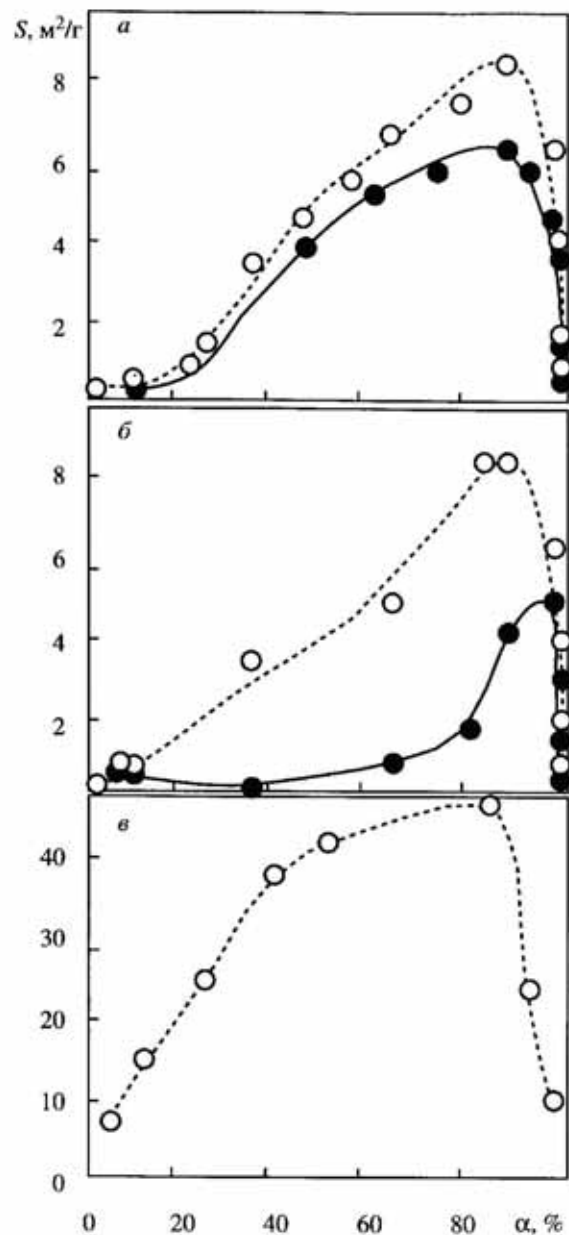


Рис. 2.15. Влияние степени восстановления (α) порошков MoO_3 (а), Re_2O_7 (б) и WO_3 (в) на изменение их общей удельной поверхности (светлые точки) и удельной поверхности металлической составляющей (черные точки)

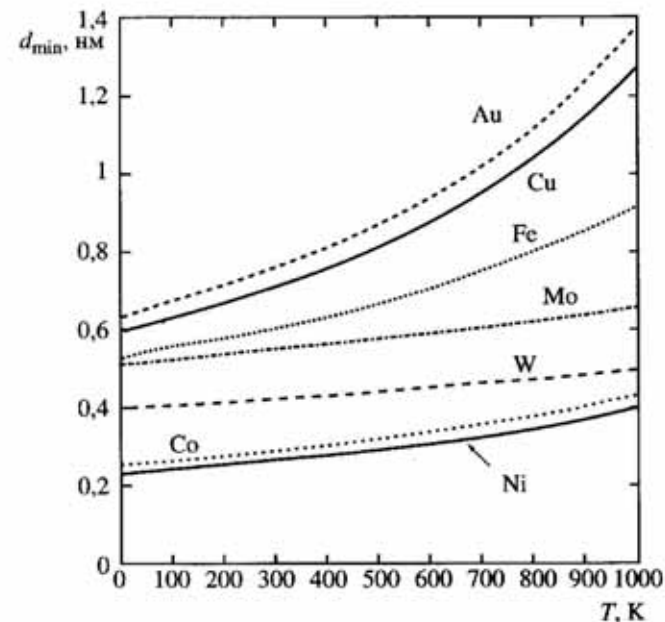


Рис. 2.16. Расчетные зависимости минимального диаметра частиц порошков вольфрама, молибдена, меди, железа, кобальта, золота и никеля от температуры отжига в вакууме

зогреву вновь образовавшейся частицы до температуры плавления и дальнейшему ее плавлению. Тогда при средней температуре процесса коалесценции частиц T можно записать следующее соотношение:

$$2\sigma_{\text{тр}} 4\pi r^2 - \sigma_{\text{жг}} 4\pi R^2 = C_p 2m (T_{\text{пл}} - T) + \lambda 2m, \quad (2.3)$$

где $\sigma_{\text{тр}}$ – (удельная) поверхностная энергия границы раздела “твердая фаза–газ”, $\sigma_{\text{жг}}$ – (удельная) поверхностная энергия границы раздела “жидкая фаза–газ”, C_p – теплоемкость малой частицы, λ – удельная теплота плавления малой частицы, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления малой частицы.

Из уравнений (2.2) и (2.3) получим выражение для минимального размера (диаметра) частиц d_{min} :

$$d_{\text{min}} = \frac{3[2\sigma_{\text{тр}} - (2\rho_{\text{т}}/\rho_{\text{ж}})^{2/3}\sigma_{\text{жг}}]}{\rho_{\text{т}}[C_p(T_{\text{пл}} - T) + \lambda]}. \quad (2.4)$$

На рис. 2.16 представлены расчетные графики зависимости минимального размера (диаметра) частиц от температуры для различных металлов в вакууме. Из рисунка видно, что с ростом температуры до 700 °С минимальный размер частиц возрастает

Таблица 2.4. Физические свойства металлов [136–138]

Свойства	Cu	W	Mo	Ni	Co	Fe
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	1083	3420	2620	1455	1492	1538
$\rho_{т}, \text{г/см}^3$	8,96	19,35	10,22	8,91	8,90	7,87
$\rho_{ж}, \text{г/см}^3$	8,0	17,6	9,34	7,905	7,76	7,015
$\lambda, \text{кДж/моль}$	13,0	35,1	36,0	17,6	16,3	13,8
$C_p, \text{Дж/моль К}$	24,43	24,27	23,93	26,07	24,8	24,98
$\sigma_{тг}, \text{Н/м}$	1,750	2,830	2,850	1,86	1,97	2,32
$\sigma_{жт}, \text{Н/м}$	1,285	2,316	2,25	1,735	1,83	1,85
$\sigma_{тж}^*, \text{Н/м}$	0,465	0,514	0,600	0,125	0,14	0,470

$\sigma_{тж}^* = \sigma_{тг} - \sigma_{жт}$

до 1–3 нм, что согласуется с экспериментальными данными. Используемые для расчета данные представлены в табл. 2.4. Более интенсивный рост частиц в водороде, чем в вакууме, при прочих равных условиях можно объяснить также тем, что в водороде $\sigma_{тг}$ больше, чем в вакууме.

Известно, что для наночастиц физические величины, входящие в выражение для оценки минимального размера частиц, зависят от их размера [139].

Для уменьшения температуры плавления $\Delta T_{пл}$ с уменьшением размера частиц справедливо приближенное соотношение: $\Delta T_{пл} = (4\sigma_{тг} T_0)/(d \lambda \rho_{т})$, где $T_0, \lambda, \rho_{т}$ – температура плавления объемного образца, теплота плавления и плотность соответственно [140]. Из этого выражения следует, что уменьшение температуры плавления $\Delta T_{пл}$ обратно пропорционально диаметру частиц d . Экспериментальная зависимость температуры плавления наночастиц золота от их диаметра, полученная в работе [141], удовлетворительно описывается зависимостью:

$$T_{пл}(d) = T_0 \left(1 - \frac{a}{d}\right), \quad (2.5)$$

где $a = 0,9635$. Эту зависимость можно использовать для расчета минимального диаметра наночастиц.

К сожалению, аналогичного аналитического выражения для зависимости удельной теплоемкости наночастиц от их размера не существует. Однако, согласно [142], теплоемкость наночастиц никеля диаметром 22 нм примерно в 2 раза больше теплоемкости массивного никеля при 300–800 К. Повышенная теплоемкость нанопорошков обусловлена как собственно размерным эффектом, так и их чрезвычайно развитой поверхностью, вносящей до-

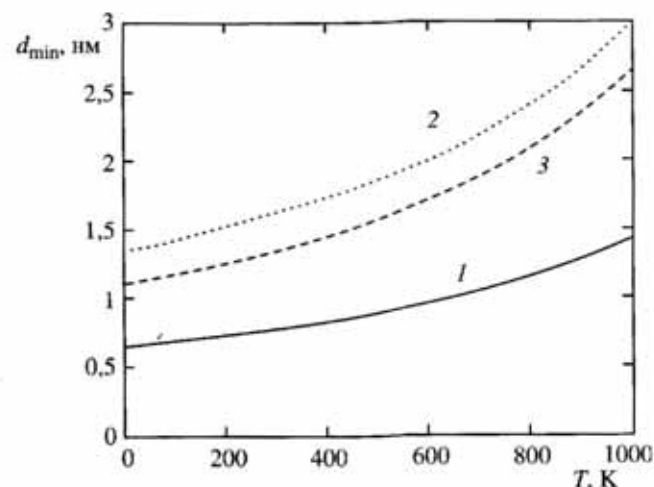


Рис. 2.17. Расчетные зависимости минимального диаметра частиц порошка золота от температуры отжига в вакууме:

1 – расчет без учета зависимости параметров от размера частиц, 2 – расчет с учетом зависимости температуры плавления от размера частиц, 3 – расчет с учетом зависимости температуры плавления, теплоемкости и теплоты плавления от размера частиц

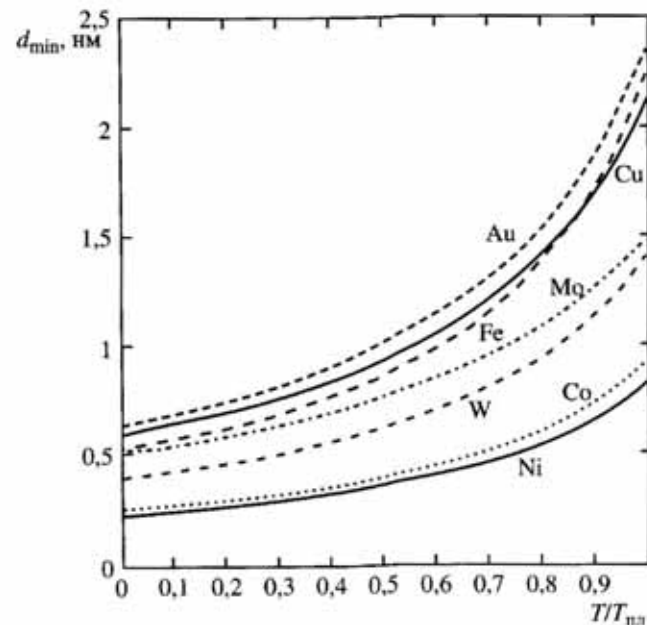


Рис. 2.18. Расчетные зависимости минимального диаметра частиц порошков вольфрама, молибдена, меди, железа, кобальта, золота и никеля от гомологической температуры (при постоянной температуре плавления) отжига в вакууме

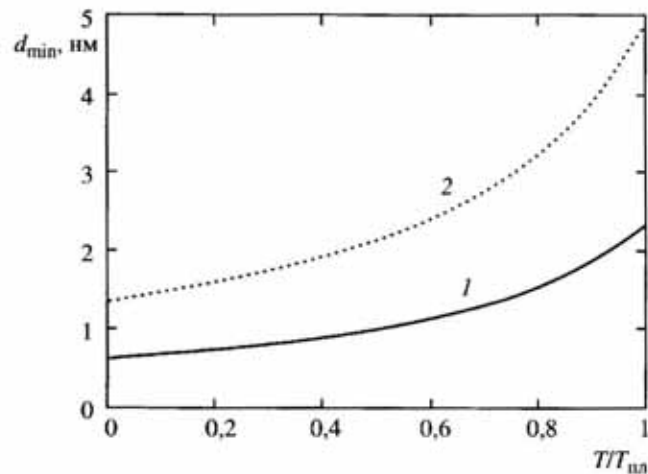


Рис. 2.19. Расчетные зависимости минимального диаметра частиц порошка золота от гомологической температуры отжига в вакууме:

1 – расчет без учета зависимости параметров от размера частиц, 2 – расчет с учетом зависимости температуры плавления, теплоемкости и теплоты плавления от размера частиц

полнительный вклад в теплоемкость. Поэтому далее в расчетах мы будем принимать, что теплоемкость наночастиц в 2 раза больше теплоемкости массивного материала.

Удельная теплота плавления наночастиц примерно в 1,5 раза выше удельной теплоты плавления массивного материала [143]. Другие физические величины (удельная поверхностная энергия и плотность), входящие в выражение для минимального размера частиц, слабо зависят от их размера [144, 145], поэтому в расчетах будем использовать табличные данные для объемных образцов.

На рис. 2.17–2.19 представлены расчетные графики зависимости минимального диаметра частиц от температуры синтеза для золота в вакууме с учетом зависимости параметров от размеров частиц.

Таким образом, на основании анализа экспериментальных данных зависимости среднего размера частиц от температуры процесса восстановления оксидов получена аналитическая зависимость минимального размера частиц от температуры процесса синтеза. Расчетные значения минимального размера частиц порошков W, Mo, Cu, Fe, Co, Ni и Au удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Литература

1. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1988. 192 с.
2. Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. и др. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, 1995. 344 с. (Низкотемпературная плазма; Т. 12).
3. Залите И.В., Палчевский Э.А., Грабис Я.П., Миллер Т.Н. Образование карбонитридных фаз титана в высокотемпературном потоке азота // Физика и химия обраб. материалов. 1980, № 1. С. 62–66.
4. Троцкий В.Н. Основные проблемы синтеза нитридов в низкотемпературной плазме // Синтез в низкотемпературной плазме: Сборник / Под ред. Л.С. Полака, М.: Наука, 1983. С. 4–23.
5. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Куркин Е.Н. и др. Синтез наночастиц оксида алюминия при окислении металла в потоках термической плазмы. Физика и химия обраб. материалов. 1997, № 3. С. 33–38.
6. Girardin D., Maurer M. Ultrafine metallic powders prepared by high pressure plasma: synthesis and characterization // Mater. Res. Bull. 1990. Vol. 25, № 1. P. 119–127.
7. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998. 199 с.
8. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 64, № 6. С. 539–574.
9. Кариорис Ф., Фиш Б., Ройстер Г. Получение аэрозолей с помощью взрыва проволок // Электрический взрыв проводников: Сборник. М.: Мир, 1965. 341 с.
10. Котов Ю.А., Яворский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обраб. материалов. 1978, № 4. С. 24–30.
11. Зелинский В.Ю., Яворский Н.А., Проскуровская Л.Т., Давыдович В.И. Структурное состояние алюминиевых частиц, полученных методом электрического взрыва // Там же. 1984, № 1. С. 57–60.
12. Ivanov V.V., Kotov Y.A., Samatov O.H. et al. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6, N 1/4. P. 287–290.
13. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // J. of Nanoparticle Research. 2003. Vol. 5. P. 539–550.
14. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат 1977. 264 с.
15. Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // Успехи физ. наук. 1981. Т. 133, вып. 4. С. 653–692.
16. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
17. Морохов И.Д., Алымов М.И. Ультрадисперсные порошки и материалы на их основе // Вестн. машиностроения. 1992, № 6/7. С. 41–42.
18. Tholen A.R. On the formation and interaction of small metal particles // Acta Metall. 1979. Vol. 27, N 11. P. 1765–1778.
19. Zhou Y., Harmelin M., Bigot J. Martensitic transformation in ultrafine Fe–Ni powders // Mater. Sci. and Eng. A. 1990. Vol. 124, N 2. P. 241–249.

20. *Gangopadhyay S., Hadjipananis G.C., Sovensen C.M.* Magnetic hysteresis and Mossbauer studies in ultrafine iron particles // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67, № 9. P. 4487–4489.
21. *Granqvist C.G., Buhrman R.A.* Ultrafine metal particles // Там же. 1976. Vol. 47, N 5. P. 2200–2219.
22. *Bohn R., Haubold T., Birringer R., Gleiter H.* Nanocrystalline intermetallic compounds – approach to ductility? // *Scr. Met.* 1991. Vol. 25, N 4. P. 811–816.
23. *Gunther B., Kumpmann A.* Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation // *Nanostruct. Mater.*, 1992. Vol. 1, N 1. P. 27–30.
24. *Ishida Y., Ichinose H., Kizuka T., Suenaga K.* High-resolution electron microscopy of interfaces in nanocrystalline materials // 1995. Vol. 6, N 1/4. P. 115–124.
25. *Rouanet A., Solmon H., Pichelin G., Roucau C., Sibieude F., Monty C.* Synthesis by vaporization-condensation and characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, In_2O_3 , SnO_2 , ZnO and $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanophases // *Ibid.* P. 283–286.
26. *Samy El-Shall M., Graiver D., Pernisz U., Baraton M.I.* Synthesis and characterization of nanoscale zinc oxide particles: I. Laser vaporization/condensation technique // *Ibid.* P. 297–300.
27. *Vismanath R.N., Ramasamy S., Ramamoorthy R. et al.* // *Ibid.* N 5/8. P. 993–996.
28. *Ген М.Я., Миллер А.В.* Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов. Поверхность // *Физика, химия, механика.* 1983. № 2. С. 150–154.
29. *Кондратьева Т.А., Морозов Ю.Г., Чернов Е.А.* Влияние условий получения на свойства ультрадисперсного порошка никеля // *Порошковая металлургия.* 1987. № 10. С. 19–22.
30. *Iwama S., Mihama K.* Nanometer-sized beta-Mn and amorphous-Sb particles formed by the flowing gas evaporation technique // *Nanostruct. Mater.* 1995. Vol. 6, N 1/4. P. 305–308.
31. *Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И.* и др. Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структур // *Физикохимия ультрадисперсных сред: Сборник. М.: Наука, 1987. С. 151–157.*
32. *Champion Y., Bigot J.* Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders // *Scr. Met.* 1996. Vol. 35, N 4. P. 517–522.
33. *Фришберг И.В., Кватер Л.И., Кузьмин Б.П., Грибовский С.В.* Газофазный метод получения порошков. М.: Наука, 1978. 224 с.
34. *Литвинов В.С., Каракишев С.Д., Овчинников В.В.* Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Металлургия, 1982. С. 6–16.
35. *Jacquemins E.J., Put P.J., Schoonman J.* Vapour phase synthesis of ultrafine silicon nitride powders // *High Temp.-High Pressures.* 1988. Vol. 20, N 1. P. 31–34.
36. *Hahn H.* Gas phase synthesis of nanocrystalline materials // *Nanostruct. Mater.*, 1997. Vol. 9. P. 3–12.
37. *Borsella E., Botti S., Cesile C., Martelli S., Alexandrescu R.* Nanoscale SiC–C and Al–O–(N,C) ceramic powders by laser synthesis from gaseous precursors // *Ibid.* 1995. Vol. 6, N 1/4. P. 341–344.
38. *Kienzle A., Bill J., Aldinger F., Riedel R.* Nanosized Si–C–N powders by pyrolysis of highly crosslinked silylcarbodiimide // *Ibid.* P. 349–352.
39. *Kriechbaum G.W., Kleinschmit P.* Superfine oxide powders. Flame hydrolysis and hydrothermal synthesis // *Angew. Chem. Adv. Mater.* 1989. Vol. 101, N 10. P. 1446–1453.
40. *Яновская М.И., Туревская Е.П., Рогова Т.В.* и др. Формирование ультрадисперсных окисных систем при гидролизе алкоколятов металлов // *Физикохимия ультрадисперсных сред: Сборник. М.: Наука, 1987. С. 187–192.*
41. *Рябых С.М., Сидорин Ю.Ю.* Образование и свойства ультрадисперсных частиц металла при разложении азидов тяжелых металлов // Там же. С. 127–132.
42. *Орлов А.В., Шляхтин О.А., Винокуров А.Л.* и др. Синтез и свойства высокодисперсных порошков BaCeO_3 для низкотемпературного получения керамики // *Неорган. материалы.* 2005. Т. 41, № 11. С. 1354–1360.
43. *Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н.* и др. Кинетика изотермического разложения оксалата никеля в среде водорода // *Порошковая металлургия.* 1990. № 1. С. 57–61.
44. *Харитинич Н.Е., Визерина Т.И., Кабан А.П., Супрунчук В.И.* Технология получения высокодисперсного порошка никеля и его свойства // Там же. № 5. С. 1–4.
45. *Хохлачева Н.Н., Падерно В.Н., Шиловская М.А., Толстая М.А.* Свойства высокодисперсных порошков металлов, полученных методом пиролиза формиатов // Там же. 1980. № 3. С. 1–6.
46. *Люшинский А.В.* Диффузионная сварка через промежуточные прокладки на основе смесей УДП металлов. Ч. 2. Кинетика спекания под давлением порошковых промежуточных прокладок. Ч. 3. Кинетика образования сварного соединения через порошковые промежуточные прокладки // *Сварочное пр-во.* 1992. № 12. С. 16–22.
47. *Laurent Ch., Blaszczyk Ch., Brieu M., Rousset A.* Elaboration, microstructure and oxidation behavior of metal-alumina and metal-chromia nanocomposite powders // *Nanostruct. Mater.* 1995. Vol. 6, № 1/4. P. 317–320.
48. *Chang W., Skandan G., Danforth S.C. et al.* Nanostructured ceramics synthesized by chemical vapor condensation // *Ibid.* P. 321–324.
49. *McCandlish L.E., Kear B.N., Kim B.K.* Processing and properties of nanostructured WC–Co // *Ibid.* 1992. Vol. 1, № 2. P. 119–124.
50. *Kear B.N., Strutt P.R.* Chemical processing and applications for nanostructured materials // *Ibid.* 1995. Vol. 6, N 1/4. P. 227–236.
51. *Kauffeldt Th., Lakner H., Lomann M., Schmidt A.* Nanocharacterization of small particles produced in a gas // *Ibid.* P. 365–368.
52. *Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Печениук С.И.* и др. Получение ультрадисперсных частиц твердого раствора кобальт–железо термоллизом комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ // *Перспект. материалы.* 2005. № 1. С. 92–96.
53. *Редькин А.Н., Маляревич Л.В.* Получение углеродных нановолокон и нанотрубок методом сверхбыстрого нагрева паров этанола // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39, № 4. С. 433–437.
54. *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можжев А.П.* Основы криохимической технологии. М.: Высш. шк., 1987. 143 с.
55. *Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение.: Учеб. пособие. М.: МИСиС, 2003. 182 с.
56. *Третьяков Ю.Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73, № 9. С. 899–916.
57. *Алексеев А.Ф., Дякин В.В., Палеха К.К.* и др. Некоторые особенности получения ультрадисперсных порошков оксидов меди и иттрия криохимическим способом // *Порошковая металлургия.* 1990. № 1. С. 1–4.
58. *Лопато Л.М., Дудник Е.В., Зайцев З.А.* и др. Применение криохимического метода для получения порошков в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ // Там же. 1992. № 6. С. 51–53.

59. *Low I.M., McPherson R.* Crystallization of gels in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system // *J. Mater. Sci.* 1989. Vol. 24, № 5. P. 1648–1652.
60. *Ramamoorthy R., Viswanath R.N., Ramasamy S.* Synthesis and study of nanostructured yttria stabilized zirconia // *Nanostruct. Mater.*, 1995. Vol. 6, N 1/4. P. 337–340.
61. *Sporn D., Grosman J., Kaiser A.* et al. Sol-gel processing of nanostructured ceramic and ceramic/metal composite materials // *Ibid.* P. 329–332.
62. *Antsiferov V.N., Sevastianova I.G.* Structuring a gel used for the production of Y-TZP- Al_2O_3 ceramics // *Ibid.* N 5.8. P. 683–686.
63. *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.
64. *Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова.* Минск: Изд-во Белорус. ун-та., 1987. 270 с.
65. *Хомский Е.В.* Кристаллические вещества и продукты: методы оценки и совершенствования свойств. М.: Химия, 1986. 222 с.
66. *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
67. *Лукин Е.С., Глазачев В.С.* Получение прозрачной керамики из оксида иттрия методом совместного осаждения // *Стекло и керамика.* 1980. № 1. С. 64–66.
68. *Фигуровский Н.А., Комарова Т.А.* Изучение кристаллизации малорастворимых в воде солей // *Журн. неорган. химии.* 1957. Т. 2, вып. 4. С. 938–941.
69. *Авербух Я.Д., Заостровский Ф.П., Матусевич Л.Н.* Процессы и аппараты химической технологии. Свердловск: Изд-во УПИ, 1973. 427 с.
70. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972. 155 с.
71. *Личкова Н.В., Корнеев Ю.В., Серебряков А.В.* Получение дисперсно-упрочненной меди методом химического соосаждения // *Порошковая металлургия.* 1973. № 6. С. 33–37.
72. *Kear V.H.* Advanced metals // *Sci. Amer.* 1986, Vol. 255, N 4. P. 137–145.
73. *Масленков С.Б., Красулин Ю.Л., Шойтова А.В.* и др. Кристаллизация в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ в процессе гетерогенной реакции между компонентами // *Журн. неорган. хим.* 1985. Т. 30, вып. 5. С. 1246–1248.
74. *Альмов М.И., Анкудинов А.Б., Трегубова И.В., Заблочкий А.А.* Синтез нанопорошков на основе вольфрама // *Физика и химия обраб. материалов.* 2005. № 6. С. 81–82.
75. *Дроздов Н.Н., Красулин Ю.Л., Рыжонков Д.И.* и др. Восстановление никеля в смешанных гидроксидах никеля // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1986. № 5. С. 864–865.
76. *Леонтьева О.Н., Трегубова И.В., Альмов М.И.* Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия // *Физика и химия обраб. материалов.* 1993. № 5. С. 156–159.
77. *Альмов М.И., Леонтьева О.Н.* Нанокристаллические материалы на основе никеля // *Там же.* 1996. № 4. С. 108–111.
78. *Леонтьева О.Н., Альмов М.И., Теплов О.А.* Гетерофазный синтез железомедных порошков // *Там же.* С. 105–109.
79. *Дзидигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Левина В.В., Сидорова Е.Н.* Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием // *Перспективные материалы.* 2000. № 6. С. 87–92.
80. *Белова Н.С., Ремпель А.А.* Синтез наночастиц PbS и определение их размера методом рентгенографии // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40, № 1. С. 7–14.
81. *Хайрутдинов Р.Ф.* Химия полупроводниковых наночастиц // *Успехи химии.* 1998. Т. 67, № 2. С. 125–139.
82. *Alivisatos A.P.* Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots // *Science.* 1996. Vol. 271, N 5152. P. 933–937.
83. *Tolbert S.H., Alivisatos A.P.* Size dependence of a first order solid-solid transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals // *Ibid.* 1994. Vol. 265, N 5170. P. 373–376.
84. *Goldstein A.N., Echer C.M., Alivisatos A.P.* Melting in semiconductor nanocrystals // *Ibid.* 1992. Vol. 256, N 5062. P. 1425–1427.
85. *Kouwenhoven L.P., McEuen P.L.* Single electron transport through a quantum dot // *Nanotechnology / Ed. G. Timp.* Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1999. P. 471–536.
86. *Wise F.W.* Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement // *Acc. Chem. Res.* 2000. Vol. 33, N 11. P. 773–780.
87. *Kang I., Wise F.W.* Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots. // *J. Amer. Opt. Soc.* 1997. Vol. 14, N 7. P. 1632–1646.
88. *Урицкая А.А., Кутаев Г.А., Белова Н.С.* Исследование кинетики осаждения сульфида кадмия из водных растворов тиомочевин // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75, № 5. С. 864–865.
89. *Кутаев Г.А., Хворенкова А.Ж.* Кинетика процесса образования селенида свинца в водных растворах селеносульфата натрия. // *Там же.* 1999. Т. 72, № 9. С. 1440–1443.
90. *Шевченко В.Я., Баринев С.М.* Техническая керамика. М.: Наука, 1993. – 187 с.
91. *Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я.* и др. Гидротермальный синтез нанокристаллов на основе ZrO_2 в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорган. химии.* 2004. Т. 49, № 11. С. 1657–1651.
92. *Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // *Неорган. материалы.* 2005. Т. 41, № 5. С. 540–547.
93. *Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я.* и др. Кинетика образования нанокристаллов в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2005. Т. 31, № 2. С. 318–319.
94. *Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И.* и др. Получение ультрадисперсных порошков нитрида бора методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39, № 6. С. 698–704.
95. *Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И., Сачкова Н.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерных порошков карбида вольфрама // *Там же.* 2004. Т. 40, № 10. С. 1043.
96. *Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М.* Механическое легирование. М.: Наука. 2005. 213 с.
97. *Benjamin J.S., Mercer P.D.* Dispersion strengthened superalloys mechanical alloying // *Metall. Trans. A.* 1970. Vol. 1, N 10. P. 2943–2951.
98. *Sundaresan R., Froes F.H.* Mechanical alloying // *J. Metals.* 1987. Aug. P. 22–27.
99. *Murty B.S.* Mechanical alloying – novel synthesis route for amorphous phases // *Bull. Mater. Sci.* 1993. Vol. 16, N 1. P. 1–17.
100. *Лихтман В.И., Шукин Е.Л., Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика материалов: (Адсорбционные явления в процессах деформации и разрушения металлов). М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 303–305.
101. *Болдырев В.В.* О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах // *Кинетика и катализ.* 1972. Т. 13, вып. 6. С. 1411–1421.

102. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 203–216.
103. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988. 256 с.
104. Механохимический синтез в неорганической химии // Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. 306 с.
105. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. СПб. Янус. 2001. 180 с.
106. Oleszak D., Matyja H. Nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6, № 1/4. P. 425–428.
107. Pradhan S.K., Chakraborty T., Gupta Sen S.P. et al. X-ray powder profile analyses on nanostructured niobium metal powders // Ibid. Vol. 5, N 1. P. 53–61.
108. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2000. Vol. 46, N 1/2. P. 1–184.
109. Фолманис Г.Э., Углов В.А. Нанокристаллические медные порошки // Порошковая металлургия. 1991. № 2. С. 5–7.
110. Смирнов Б.Н., Попова Л.И., Артемьев А.Д., Галиева Л.М. Механизм катодного процесса при формировании порошкообразного медного осадка // Там же. 1987. № 3. С. 1–4.
111. Углов В.А., Коваленко Л.В., Углов С.А. и др. Расчет температуры катода при получении ультрадисперсных порошков меди. 1994. 30 с. (Препр. ИОФ РАН; № 6).
112. Fendler J.H. Atomic and molecular clusters in membrane mimetic chemistry // Chem. Rev. 1987. Vol. 87. P. 877–899.
113. Akinc M., Celikkaya A. Preparation of ittria powders by emulsion precipitation // Advances in ceramics. 1986. Vol. 21. P. 57–67.
114. Болдырев В.В., Павлюхина Л.А., Зайкова Т.О. и др. Синтез и некоторые физические характеристики кластеров и наночастиц серебра, полученных в микроэмульсиях “вода в масле” // Неорган. материалы. 1998. Т. 34, N 2. С. 159–164.
115. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий, М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
116. Saida J., Inoue A., Masumoto T. Preparation of ultra-fine amorphous powders by the chemical reduction method and the properties of their sintered product // Mater. Sci. and Eng. A. 1991. Vol. 133. P. 771–774.
117. Nafis S., Hadjipanais G.C., Sorensen C.M., Klabunde K.J. Magnetic properties of ultrafine Fe-Ni-B particles // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67, N 9. Pt. 2A. P. 4478–4480.
118. Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Ставер А.М. Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 4. С. 93–97.
119. Козырев Н.В., Сысолятин С.В., Сакович Г.В. Синтез ультрадисперсных алмазов из сплавов тротила с полициклическими нитраминами // Там же. 2006. Т. 42, № 4. С. 131–134.
120. Sunstrom J.E. IV, Moser W.R., Marshik-Guerts B. General route to nanocrystalline oxides by hydrodynamic cavitation // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 2061–2067.
121. Jakanovic V., Janackovic Dj., Spasic A.M., Uskokovic D. Synthesis and formation mechanism of ultrafine spherical Al₂O₃ powders by ultrasonic spray pyrolysis // Mater. Trans., JIM. 1996. Vol. 37, N 4. P. 627–635.
122. Suslick K.S., Hyeon T., Fang M. Nanostructured materials generated by high-intensity ultrasound: sonochemical synthesis and catalytic studies // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 2172–2179.
123. Caro D., Ely T.O., Mari A. et al. A. fert. Synthesis, characterization, and magnetic studies of nonagglomerated zerovalent iron particles. Unexpected size dependence of the structure // Ibid. P. 1987–1991.
124. Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg. Formation of nanoparticles by photolysis from metal and carbon bearing molecules // Z. Phys. Chem. 2003. Vol. 217. P. 1–8.
125. Zhu Y.J., Qian Y.T., Zhang M.W. et al. Z. Chen. Preparation of nanocrystalline cadmium powder by the γ -radiation method // Mater. Trans., JIM, 1995. Vol. 36, N 1. P. 80–81.
126. Дзидзигури Э.Л., Лёвина В.В. Ультрадисперсные системы. Хранение и транспортировка ультрадисперсных материалов: Уч. пособие. М.: МИСиС, 2005. 30 с.
127. Касимцев А.В., Корнеев Л.И., Алымов М.И. Мелкодисперсный карбид титана: Тез. I Всерос. конф. по наноматериалам НАНО-2004, Москва, 16–17 декабря 2004 г. С. 60.
128. Котенев В.И., Касимцев А.В., Жигунов В.В., Котенева В.В. Восстановление-карбидизация оксида титана гидридом и карбидом кальция // Порошковая металлургия. 1988. № 3. С. 12–16.
129. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. М.: Руда и металлы, 2005. 415 с.
130. Olynick D.L., Gibson J.M., Averbach R.S. In-situ ultra-high vacuum transmission electron microscopy studies of nanocrystalline copper // Mater. Sci. and Eng. 1995. A204. P. 54–58.
131. Stowell M.J., J.M. Matthews (ed.). Epitaxial growth. N.Y., 1975. Vol. 1. Academic Press. P. 437.
132. Алымов М.И., Аверин С.И., Тихомиров С.А., Зеленский В.А. Влияние температуры отжига на минимальный размер металлических наночастиц // Металлы. 2005. № 5. С. 59–62.
133. Скороход В.В., Паничкина В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Дисперсные порошки тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка, 1979. 172 с.
134. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / Отв. ред. И.М. Федорченко; АН УССР, Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. Киев: Наук. думка, 1990. 248 с.
135. Дзидзигури Э.Л., Кузнецов Д.В., Лёвина В.В., Сидорова Е.Н. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 87–92.
136. Смитлз К.Дж. Металлы. Справочник: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
137. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978. 235 с.
138. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М., Яновский В.П. Физические величины: Справочник/ Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
139. Landman U., Luedtke W.D. Small is different: energetic, structural, thermal, and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies // Faraday Discuss. 2004. Vol. 125. P. 1–22.
140. Alcoutlabi M., McKenna G.B. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale // J. Phys. C. 2005. Vol. 17. P. 461–524.
141. Buffat P.-A. Lowering of the melting temperature of small gold crystals between 150 Å and 25 Å diameter // Thin Solid Films. 1976. Vol. 32, N 2. P. 283–286.

142. Yao Y.D., Chen Y.Y., Hsu C.M. et al. // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6, N 5–8. P. 933–936.
143. Sheng H.W., Hu S.Q., Lu K. Melting process of nanosized in particles embedded in Al matrix // Journal Materials Research. 1996. Vol. 11. P. 2841–2851.
144. Алымов М.И., Шоршоров М.Х. Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц // Металлы. 1999. № 2. С. 29–31.
145. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Агафонов К.Н. и др. Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов // Там же. 2005. № 3. С. 95–97.

Глава 3

СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

Наночастицами называют *образования из связанных атомов или молекул с размерами от 1 до 100 нм*. Однако это определение не учитывает различия между большими молекулами и наночастицами, поскольку между ними невозможно провести четкой границы. Наночастицы могут быть получены как посредством сборки отдельных атомов, так и дроблением объемного материала.

Понятие “изолированная наночастица” весьма абстрактно, поскольку практически невозможно получить наночастицу, не взаимодействующую с окружающей средой или с соседними наночастицами. Кроме того, при изучении свойств изолированных наночастиц необходимо учитывать их взаимодействие с измерительными приборами, которое может приводить к изменению свойств наночастицы в процессе измерения [1].

Нанопорошками называют порошки со средним размером частиц менее 100 нм. Свойства нанопорошков определяются как свойствами отдельных частиц, так и их взаимодействием. Ниже рассмотрены свойства индивидуальных наночастиц. Свойства нанопорошков, определяемые коллективным взаимодействием наночастиц (например, такие как уплотняемость, спекание и другие) будут рассмотрены в следующих главах.

Свойства наночастиц определяются химическим составом, типом кристаллической решетки, размером, дефектностью кристаллической структуры, морфологией и другими факторами. Если размеры наночастиц хотя бы по одному направлению соизмеримы (или меньше) с характерным размером того или иного физического явления, то для них проявляются размерные и квантовые эффекты, т.е. вместо законов классической физики действуют законы квантовой механики.

При минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой для объемных тел можно вывести количество атомов в частице, называемых *магическими структурными числами* [2].

Для материалов с ГЦК (гранецентрированной кубической) решеткой наименьшая из теоретически возможных частиц состо-

Таблица 3.1. Количество атомов (структурные магические числа) для наночастиц с ГЦК структурой

Номер оболочки, n	Диаметр частицы	Количество атомов в ГЦК наночастице		
		всего	на поверхности	% на поверхности
1	$1d$	1	1	100,0
2	$3d$	13	12	92,3
3	$5d$	55	42	76,4
4	$7d$	147	92	62,6
5	$9d$	309	162	52,4
6	$11d$	561	252	44,9
7	$13d$	923	362	39,2
8	$15d$	1415	492	34,8
9	$17d$	2057	642	31,2
10	$19d$	2869	812	28,3
11	$21d$	3871	1002	25,9
12	$23d$	5083	1212	23,8
25	$49d$	$4,09 \cdot 10^4$	$5,76 \cdot 10^3$	11,7
50	$99d$	$4,04 \cdot 10^5$	$2,40 \cdot 10^4$	5,9
75	$149d$	$1,38 \cdot 10^6$	$5,48 \cdot 10^4$	4,0
100	$199d$	$1,28 \cdot 10^6$	$9,80 \cdot 10^4$	3,0

ит из 13 атомов. Такая частица называется *кубоктаэдром* и состоит из 14 граней – 6 квадратных граней и 8 граней в форме равностороннего треугольника [3]. Если нарастить на частицу еще один слой, то есть добавить еще 42 атома, то получится частица из 55 атомов. Добавляя слои к такой частице, можно получить еще ббльшие наночастицы, которые образуют ряд кластеров с суммарным числом атомов $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561$ и т.д., которые называются структурными магическими числами (табл. 3.1). Для n слоев количество атомов N в такой ГЦК частице определяется по формуле [4]:

$$N = (1/3) [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3], \quad (3.1)$$

а число атомов на поверхности $N_{\text{пов}}$ определяется по формуле:

$$N_{\text{пов}} = 10n^2 - 20n + 12. \quad (3.2)$$

Для каждого значения n в табл. 3.1 дается количество атомов на поверхности и их процент от всех атомов частицы, а также диаметр такой частицы, выражающийся формулой: $(2n-1)d$, где d – межцентровое расстояние ближайших соседей и $d = a/\sqrt{2}$, где a – постоянная решетки. На рис. 3.1 представлен график зависимости доли атомов на поверхности частицы от ее диаметра для частиц Fe, Pb и Al.

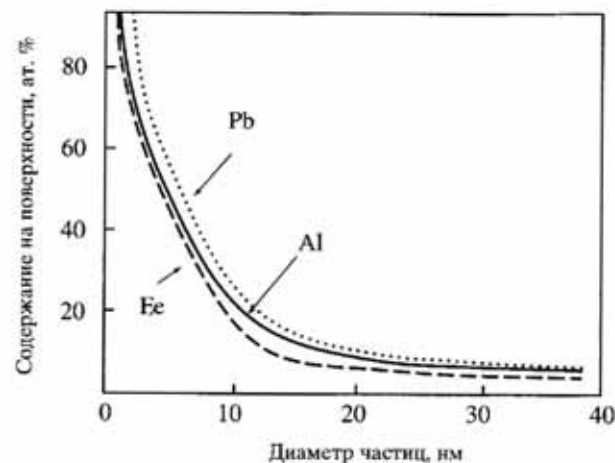


Рис. 3.1. График зависимости доли атомов на поверхности частицы от ее диаметра для частиц Fe, Pb и Al

Увеличение числа атомов в кластере приводит к быстрому повышению энергии упругой деформации, которая пропорциональна объему; в результате в кластере большого размера рост упругой энергии превышает снижение поверхностной энергии, следствием чего является дестабилизация икосаэдрической структуры [5]. Таким образом, существует некоторый критический размер, выше которого икосаэдрические структуры становятся менее стабильными, чем кубические или гексагональные, характерные для наночастиц размером более 10 нм. Если использовать эту процедуру для построения частиц с ГПУ структурой, то получим несколько отличный от предыдущего ряд структурных магических чисел: 1, 13, 57, 153, 321, 581...

ГЦК наночастицы чистых металлов, такие как Au_{55} , обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни. Их можно стабилизировать лигандами, добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность. Наночастицы Au_{55} изучались в лиганд-стабилизированном виде $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{C}_{16}$ с диаметром $\sim 1,4$ нм, где PPh_3 – органическая группа. В качестве примеров больших кластеров с магическими числами можно привести соединения $\text{Pt}_{309}(\text{1,10-фенантролин})_{36}\text{O}_{30}$ и $\text{Pd}_{561}(\text{1,10-фенантролин})_{36}\text{O}_{200}$.

Иногда фактором, определяющим энергетический минимум структуры частицы, является взаимодействие валентных электронов, составляющих частицу атомов с усредненным молекулярным потенциалом, поэтому электроны находятся на орбитальных уровнях, определяемых именно этим потенциалом. Конфи-

гурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы. Количество атомов металла в таком кластере называют электронным магическим числом. Их атомные структуры отличаются от ГЦК решетки. Меньшие кластеры размером 1–3 нм определяются электронной структурой, а большие – структурой кристаллической решетки [6].

Строение наночастиц, вероятно, является самым важным вопросом для физиков и химиков, занимающихся проблемой наноматериалов. Многие из наночастиц, синтезированных за последние десять лет, обладают настолько необычной с точки зрения классической кристаллографии структурой, что многие авторы характеризуют ее скорее литературными, чем строго научными терминами. В.Я. Шевченко сформулированы основные структурные принципы наносостояния (большая часть геометрические) [7–9]. Строение наночастиц определяется в рамках локального подхода, включающего в себя парадигму строительных блоков с использованием концепций неевклидовой геометрии (приближение искривленного пространства) и локально-минимальных многообразий, а также учитывающего возможность когерентного объединения фрагментов с различными (несовместимыми в кристаллах) элементами симметрии. На основе сформулированных принципов объясняется строение некоторых типов наночастиц (в частности, икосаэдрических).

В диапазоне наноразмеров структурам наночастиц присущи пространственная неоднородность в совокупности с когерентностью. При этом несущественной оказывается химическая природа веществ – органических, неорганических, биологических, что предполагает их взаимную конвергенцию. В основу описания (и химического конструирования) пространственно неоднородных и гибридных структур должны быть положены принципы более общие, по сравнению с принятыми в классической кристаллографии, для описания макроскопических кристаллов группами изоморфных отображений бесконечного трехмерного евклидова пространства на себя. Огромное многообразие “необычных” структур, характерных только для диапазона наноразмеров, может быть получено путем отображения (проектирования) фрагментов высоко симметричных структур из различных неевклидовых (в частном случае, проективных) пространств в трехмерное евклидово пространство или отображения таких фрагментов на многообразие, вложенные в евклидово пространство [10, 11].

В наномире могут существовать и должны быть относительно устойчивы такие пространственно неоднородные структуры

(кентавры), для которых ближний порядок локально лишь незначительно отличается от ближнего порядка одной из стабильных (метастабильных) структурных модификаций (макроскопических фаз) исследуемого вещества, причем объединение различных фрагментов в единое целое происходит когерентно. Требование отсутствия оборванных связей и отсутствия существенных нарушений взаимной координации атомов выполняется в том числе и для атомов, находящихся на границах раздела. Сказанное выше означает отсутствие границ раздела в привычном “макроскопическом” их понимании.

Например, в структурно-неоднородных наночастицах ZrO_2 , состоящих из моноклинных и тетрагональных фрагментов, может реализовываться известное для макроскопических кристаллов ориентационное соотношение $(100)_m \parallel (110)_t, [001]_m \parallel [001]_t$. Наблюдался также плавный переход от одной структуры к другой, для которого граница раздела приблизительно соответствовала плоскостям $(111)_m$ и $(101)_t$, что для макроскопических кристаллов не имеет места [12, 13].

Таким требованиям, в частности, будут удовлетворять тетраэдрические (алмазоподобные) структуры, обладающие в целом симметрией икосаэдра. Они могут существовать только в наномире. Икосаэдрическая алмазоподобная наночастица (“икосаэдрический алмаз”) может быть построена, если рассматривать ее как наноструктуру с когерентными границами, образованную из (незначительно искаженных) фрагментов алмаза и лонсдейлита (“гексагонального алмаза”) [14, 15].

В.Я. Шевченко был развит локальный подход, в рамках которого полагается, что наночастицы с когерентными границами в общем случае собираются из ограниченного набора строительных блоков – геометрических структурных комплексов, определяемых фундаментальными (в частности, проективными) многообразиями, а законы их сшивки определяются топологическими свойствами расслоенного пространства [16]. Были выведены геометрические структурные комплексы тетракоординированных структур и показано, что фрагменты кристаллических и квазикристаллических структур могут быть объединены в единую наноструктуру с когерентными границами. В рамках локального подхода могут быть объяснены различные типы икосаэдрических упаковок, если рассматривать их как отображения в трехмерное евклидово пространство подструктур определенных высокосимметричных n -мерных структур ($n \geq 3$) расслоенного пространства, определяемого расслоением Хопфа для 8-мерной решетки корней E^8 .

Наноструктуры с когерентными границами собираются из ограниченного набора “строительных блоков” – геометрических структурных комплексов. Закон сборки наноструктуры определяется набором геометрических структурных комплексов и топологическими свойствами пространства. Геометрические структурные комплексы являются особыми подконфигурациями конечных проективных плоскостей. Возможно когерентное сращивание кристаллических и квазикристаллических фрагментов (без оборванных связей). Задача описания структуры наноразмерных объектов принципиально не сводится к случаю двойникования наноразмерных кристаллитов, поскольку наноструктурам присущи уникальные типы упорядочения, запрещенные в рамках классической кристаллографии. Возможно когерентное объединение сразу нескольких различным образом ориентированных фрагментов с различной структурой в единой наночастице, причем все геометрические структурные комплексы принадлежат одному и тому же набору и лишь незначительно деформированы. Никаких других “неправильных” полиэдров на границах не возникает.

Развитая поверхность изолированных наночастиц оказывает значительное влияние на их свойства. Наблюдаются размерные эффекты термодинамических величин. Влияние поверхностной энергии сказывается, в частности, на термодинамических условиях фазовых превращений.

3.1. Структурные и фазовые превращения

С уменьшением размера частиц увеличивается поверхностная энергия частиц и сжимающее давление внутри них. Это приводит к сдвигу фазового равновесия в наночастицах и зернах наноматериалов.

С уменьшением размера частиц вклад поверхностной энергии F_s в полную свободную энергию частицы $F = F_v + F_s$ (F_v – объемный вклад) увеличивается. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, т.е. $F_v(1) < F_v(2)$, то при уменьшении размера с учетом F_s может оказаться, что

$$F_v(2) + F_s(2) \leq F_v(1) + F_s(1), \quad (3.3)$$

и при достаточно малых размерах частицы устойчивой будет фаза 2.

Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, то из условия (3.3) следует, что для

Таблица 3.2. Критические размеры фазовых переходов

Материал	Фазовый переход	Порошок или консолидированный материал (компакт)	Критический размер, нм	Литературный источник
ZrO ₂	MC → T	Порошок	более 30	[18–21]
	TC → KC	Порошок	20	[19]
Y ₂ O ₃	Op → KC	Порошок	8–10	[22]
BaTiO ₃	TC → KC	Порошок	100–120	[23, 24]
		Компакт	40–50	[25]
PbTiO ₃	TC ↔ KC	Порошок	90–100	[23, 24]
		Компакт	8–12	[26]

понижения полной энергии системы более выгодно такое изменение кристалла, при котором поверхностная энергия будет понижаться. Подобное понижение может быть реализовано изменением кристаллической структуры наночастицы по сравнению с массивным образцом. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, поэтому для нанокристаллических частиц наиболее предпочтительны ГЦК или ГПУ структуры с меньшим удельным объемом. Так, электронографическое исследование металлических наночастиц Nb, Ta, Mo и W размером 5–10 нм показало, что они имеют ГЦК или ГПУ структуру, тогда как в обычном состоянии эти металлы имеют ОЦК решетку. В наночастицах Fe и V найдены кубические фазы, хотя в массивном состоянии эти вещества имеют ГПУ решетку [5].

При уменьшении размера частиц до 10 нм, орторомбический (Op) в массивном состоянии оксид иттрия Y₂O₃ имеет кубическую структуру (KC), характерную для высоких температур или давлений [17]. Наночастицы чистого диоксида циркония ZrO₂ имеют тетрагональную (TC) или кубическую структуру вместо моноклинной структуры (MC), характерной для массивного состояния [18, 19]. Наночастицы оксида эрбия при размере частиц 10 нм стабилизируются в полиморфной модификации, устойчивой лишь при высоком давлении [20].

Следует отметить, что критические размеры свободных частиц и зерен поликристаллов различаются. Критические размеры элементов структуры для некоторых материалов приведены в табл. 3.2.

Уменьшение размера частиц некоторых материалов (Fe, Cr, Cd, Se) приводило к потере кристаллической структуры и появлению аморфной. Понижение поверхностной энергии частицы может происходить путем не только полного изменения ее кри-

сталлической структуры, но и некоторой деформации структуры. Например, малые частицы могут иметь множественно двойниковую структуру, которая в массивных образцах существует только как метастабильная.

3.2. Параметры решетки

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки. Для металлических наночастиц наблюдается уменьшение параметров решетки. Методом электронографии показано, что уменьшение диаметра частиц алюминия от 20 до 6 нм приводит к снижению периода решетки на 1,5% (рис. 3.2) [27]. Уменьшение параметров решетки примерно на 0,1% установлено при уменьшении диаметра частиц серебра и золота от 40 до 10 нм (рис. 3.3) [28, 29].

Для химических соединений наблюдается не только уменьшение параметра решетки (например, для нитрида титана), но и увеличение. Наблюдали увеличение периода решетки оксида

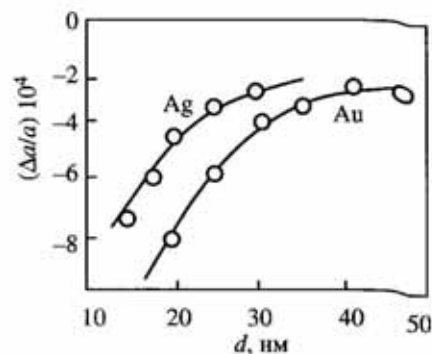
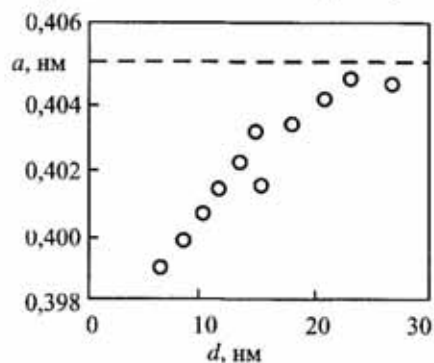


Рис. 3.2. Зависимость периода решетки a от диаметра d наночастиц алюминия

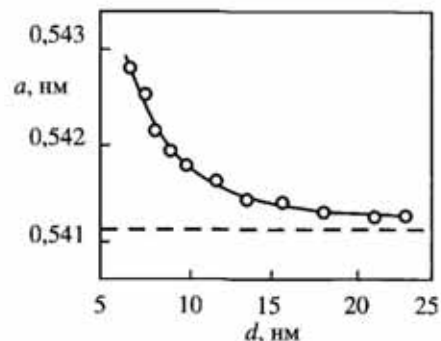


Рис. 3.3. Относительное изменение периода решетки $\Delta a/a$ в зависимости от диаметра d наночастиц серебра и золота

Рис. 3.4. Зависимость периода решетки a от диаметра d наночастиц оксида церия

ceria CeO_2 с уменьшением размера частиц от 25 до 5 нм (рис. 3.4) [30].

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

3.3. Фононный спектр и теплоемкость

Наличие большого количества атомов на поверхности частиц оказывает значительное влияние на фононный спектр и связанные с ним термические свойства (теплоемкость, тепловое расширение, температура плавления). В фононном спектре наноматериалов появляются дополнительные моды, происходит увеличение амплитуды колебаний атомов.

Основной причиной изменения термодинамических характеристик наночастиц в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра. В наночастицах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенный наибольший размер частицы d , поэтому со стороны низкочастотных колебаний фононный спектр ограничен некоторой минимальной частотой $\omega_{\min} \sim c/2d$, где c – скорость звука; в массивных образцах такого ограничения нет. Численная величина ω_{\min} зависит от свойств вещества, формы и размеров частицы. Можно ожидать, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Особенности колеба-

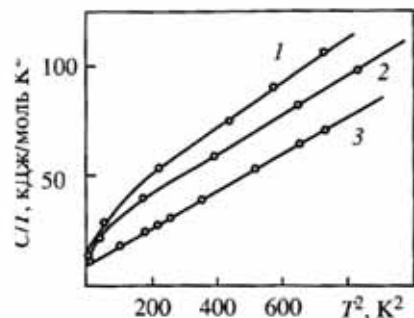


Рис. 3.5. Температурная зависимость теплоемкости наночастиц палладия диаметром 3 нм (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3)

тельного спектра наночастиц в первую очередь будут отражаться на теплоемкости [5].

На рис. 3.5 представлена температурная зависимость теплоемкости наночастиц палладия

диаметром 3 нм (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3). Теплоемкость наночастиц палладия выше, чем теплоемкость массивного палладия [5].

3.4. Температура плавления и поверхностное натяжение наночастиц

Экспериментальное понижение температуры плавления малых частиц наблюдалось для наночастиц Sn [31], Pb, In [32], Ag, Cu, Al [33], Au [34], Bi, Ga [35]. Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления наночастицы и ее размером. Обусловленное размерным эффектом заметное понижение температуры плавления наблюдается, когда размер наночастиц становится меньше 10 нм (рис. 3.6).

Движущей силой процесса спекания порошковых компактов является снижение свободной поверхностной энергии, равной произведению удельной поверхностной энергии на площадь поверхности компакта. Известно, что нанопорошки спекаются при меньших температурах, чем крупнодисперсные порошки. Температура плавления и поверхностное натяжение наночастиц находятся в зависимости от их размера и формы [36, 37].

Основной идеей термодинамики малых систем, разработанной Хиллом [38], является рассмотрение ансамбля малых систем. Отличие термодинамики дисперсных систем от макроскопической термодинамики заключается в учете дополнительной степени свободы, связанной с размерами малой системы (под малой системой понимают дисперсную частицу). При этом термодинамический потенциал (свободная энергия) F будет функцией температуры, давления и размеров системы [39]. Рассмотрим плавление

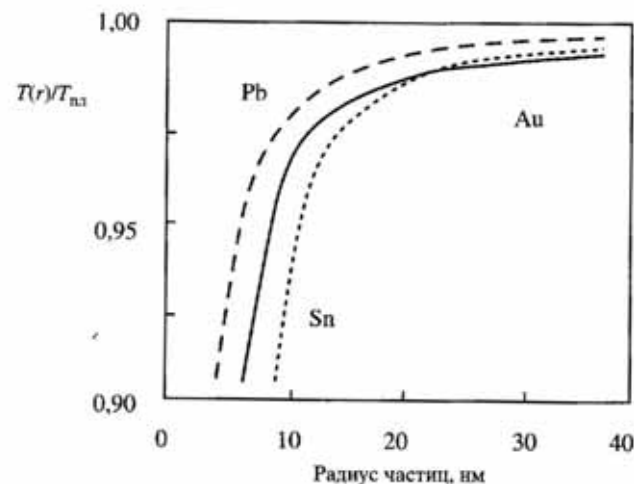


Рис. 3.6. График зависимости отношения температуры плавления наночастицы $T(r)$ к температуре плавления объемного материала $T_{пл}$ от радиуса частицы r для наночастиц свинца, олова и золота

ние дисперсной частицы объемом V , состоящей из n атомов ($n = V/\Omega$, где Ω – атомный объем). Запишем термодинамический потенциал частицы F_T в твердом состоянии:

$$F_T = n\mu_0 + \sigma_{тт}S, \quad (3.4)$$

где μ_0 – химический потенциал атома, $\sigma_{тт}$ – коэффициент поверхностного натяжения (удельная свободная поверхностная энергия) на границе кристалл–газ, S – площадь поверхности частицы. С целью учета формы частицы запишем второе слагаемое в виде:

$$\sigma_{тт}S = a_{тт}n^{2/3}, \quad (3.5)$$

где

$$a_{тт} = \alpha\sigma_{тт}\Omega^{2/3}. \quad (3.6)$$

Атомный объем Ω (здесь и далее примем, что атомные объемы твердой и жидкой фаз приблизительно равны) и коэффициент формы частицы α определяются по формулам:

$$\alpha = SV^{-2/3}, \quad (3.7)$$

$$\Omega = (4/3)\pi r_a^3, \quad (3.8)$$

где r_a – атомный радиус. С учетом соотношения (3.5) термодина-

мический потенциал твердой частицы можно записать в виде:

$$F_T = n\mu_0 + a_{\text{т}}n^{2/3}. \quad (3.9)$$

Термодинамический потенциал частицы $F_{\text{ж}}$ в жидком состоянии можно записать в виде [40]:

$$F_{\text{ж}} = n\mu_0 + n\Delta h_s(1 - T_{\text{пл}}/T_s) + a_{\text{ж}}n^{2/3}, \quad (3.10)$$

где

$$\Delta h_s = \Delta H_s/N_a, \quad (3.11)$$

$$a_{\text{ж}} = \alpha\sigma_{\text{жг}}\Omega^{2/3}, \quad (3.12)$$

ΔH_s – энтальпия плавления моля вещества, N_a – число Авогадро, T_s – температура плавления массивного материала (макроскопической системы), $T_{\text{пл}}$ – температура плавления дисперсной частицы, $\sigma_{\text{жг}}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе расплав–газ.

Условие плавления сводится к равенству термодинамических потенциалов частицы в твердом и жидком состоянии [41], тогда с учетом того, что

$$\sigma_{\text{тг}} = \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}} \quad (3.13)$$

(где $\sigma_{\text{тж}}$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе кристалл–расплав), из уравнений (3.9) и (3.10) получаем:

$$\sigma_{\text{тж}} = \alpha^{-1}\Omega^{-2/3} N_a^{-1}\Delta H_s n^{1/3}(1 - T_{\text{пл}}/T_s), \quad (3.14)$$

$$T_{\text{пл}}/T_s = 1 - \sigma_{\text{тж}}\alpha\Omega^{2/3}N_a/(\Delta H_s n^{1/3}) \quad (3.15)$$

Если известна зависимость температуры плавления дисперсных частиц от их размера, то полученное выражение (3.14) позволяет определить зависимость $\sigma_{\text{тж}}$ от размера частиц. Для частиц сферической формы получим следующие соотношения:

$$\alpha = 4\pi(4\pi/3)^{-2/3}, \quad (3.16)$$

$$n = (4\pi/3)R^3/\Omega, \quad (3.17)$$

$$T_{\text{пл}}/T_s = 1 - 3\sigma_{\text{тж}}\Omega_{\text{жг}}N_a/(\Delta H_s R). \quad (3.18)$$

Для частиц в форме диска, имеющих отношение диаметра $2R$ к высоте h равное η , т.е. $2R/h = \eta$, получим следующие соотношения:

$$\alpha = (2\pi)^{1/3}(1 + 2/\eta)^{2/3}, \quad (3.19)$$

$$n = 2\pi R^3/(\eta\Omega), \quad (3.20)$$

$$T_{\text{пл}}/T_s = 1 - (2 + \eta)\sigma_{\text{тж}}\Omega N_a/(\Delta H_s R). \quad (3.21)$$

Полученные выражения (3.15), (3.18) и (3.21) позволяют рассчитать температуру плавления дисперсных частиц с учетом $\sigma_{\text{тж}}$.

Таблица 3.3. Физические свойства материалов

Свойства	Материал		Литературный источник
	Sn	Au	
T_s , К	504,9	1336	[45]
r_a , нм	0,158	0,144	[45]
ΔH_s , кДж/моль	7,08	12,81	[45]
Ω , нм ³	0,01652	0,01251	
$\sigma_{\text{тг}}$, Н/м	0,673	1,450	[44]
$\sigma_{\text{жг}}$, Н/м	0,544	1,128	[44]
$\sigma_{\text{тж}}$, Н/м (а)	0,129	0,322	
$\sigma_{\text{тж}}$, Н/м (б)	0,160	0,406	[44]
$\sigma_{\text{тж}}$, Н/м (в)	0,059	0,132	[35, 43]

Примечание. (а) – получено по формуле (3.19), (б) – из эксперимента для массивных материалов, (в) – из эксперимента по кристаллизации маленьких капель.

Следует отметить, что при $\eta = 1$ формула для частиц в виде диска (3.21) совпадает с формулой для сферических частиц (3.18). С учетом результатов работы [42] можно получить, что:

$$T_{\text{пл}}/T_s = (1 + \alpha/n^{-1/3})(\Delta H_s - \Delta H_f)/\Delta S_s, \quad (3.22)$$

где $\Delta H_f = 2/3\alpha\sigma_{\text{тг}}\Omega^{2/3}N_a n^{-1/3}$, ΔS_s – энтальпия плавления. Тогда, с учетом того, что $\Delta H_s = \Delta S_s T_s$, получаем:

$$T_{\text{пл}}/T_s = (1 + \alpha/n^{-1/3})(1 - \Delta H_f/\Delta H_s). \quad (3.23)$$

Для частиц сферической формы, учитывая соотношения (3.16) и (3.17), уравнение (3.23) принимает следующий вид:

$$T_{\text{пл}}/T_s = (1 + 3\Omega^{1/3}/R)(1 - 2\sigma_{\text{тг}}\Omega N_a/(\Delta H_s R)). \quad (3.24)$$

Для частиц в форме диска, учитывая соотношения (3.19) и (3.21), уравнение (3.23) принимает следующий вид:

$$T_{\text{пл}}/T_s = (1 + (2 + \eta)\Omega^{1/3}/R)(1 - 2(2 + \eta)\sigma_{\text{тг}}\Omega N_a/(3\Delta H_s R)). \quad (3.25)$$

Полученные выражения (3.23–3.25) также позволяют рассчитать температуру плавления дисперсных частиц, но с учетом $\sigma_{\text{тг}}$. Следует отметить, что при $\eta = 1$ формула для частиц в виде диска (3.25) совпадает с формулой для сферических частиц (3.24).

Проведем расчет $\sigma_{\text{тж}}$ и $\sigma_{\text{тг}}$ по полученным формулам, используя имеющиеся экспериментальные данные для Sn [31] и Au [34]. В табл. 3.3 приведены физические свойства материалов в массивном состоянии, использованные для расчета. Поскольку при $\eta = 1$ формулы для частиц в виде диска совпадают с формулами

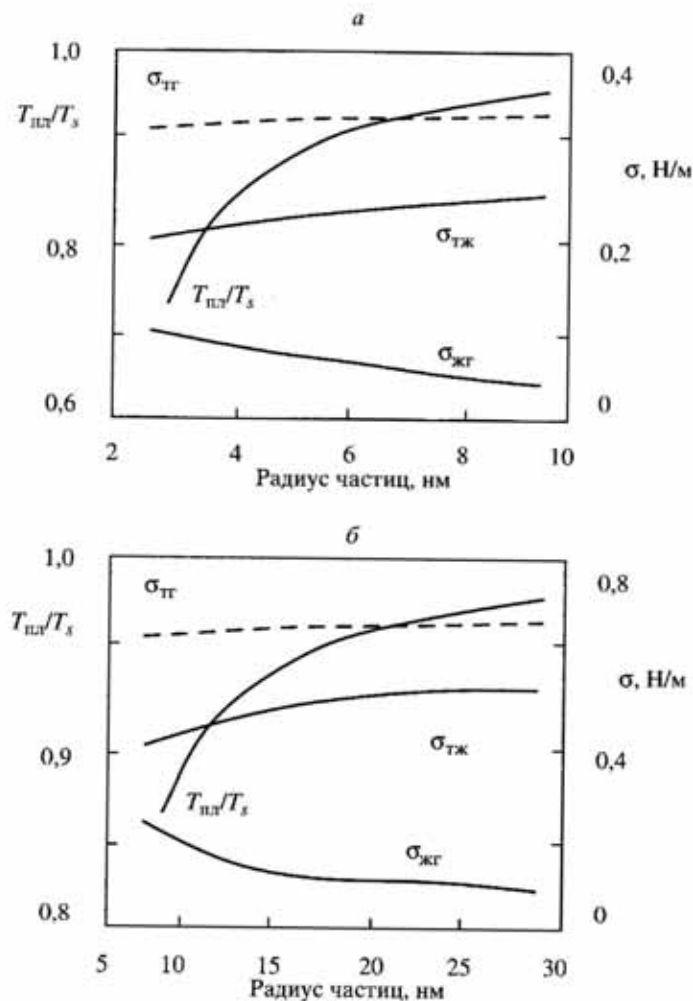


Рис. 3.7. Зависимости отношения температур $T_{пл}/T_s$, поверхностного натяжения $\sigma_{ТЖ}$, $\sigma_{ТТ}$ и $\sigma_{ЖГ}$ от радиуса частиц для олова (а) и золота (б)

для сферических частиц, будем использовать формулы для частиц в виде диска как более общие.

Для частиц большого размера величины $\sigma_{ТЖ}$ и $\sigma_{ТТ}$ должны быть близки к соответствующим величинам материала в массивном состоянии. Тогда, используя экспериментальные данные для температуры плавления малых частиц $T_{пл}^{ЭК}$ при больших R и $\sigma_{ТЖ}$ для материала в массивном состоянии (см. табл. 3.3) получим величину η . Следует отметить большой разброс эксперименталь-

ных данных для $\sigma_{ТЖ}$ (см. табл. 3.3). Условия эксперимента по определению $\sigma_{ТЖ}$, проведенного Холломоном и Тарнбаллом [43], наиболее близки к условиям эксперимента по определению $T_{пл}$ малых частиц [31, 34], поэтому далее будем использовать данные $\sigma_{ТЖ}$, полученные в работе [43]. Результаты расчета по формуле (3.21) показали, что для Sn и Au коэффициент η равен 3,5 и 3,0, соответственно. Использование экспериментальных данных $\sigma_{ТЖ}$, представленных в [44], дает значения η меньше 1, что соответствует игольчатым частицам, но частицы имеют форму дисков (островков), поэтому параметр η должен быть больше единицы.

На рис. 3.7 представлены графики зависимостей от радиуса частиц R отношения $T_{пл}/T_s$ для Sn (по данным работы [31]) и Au (по данным работы [34]), а также рассчитанных, соответственно, по формулам (3.21) и (3.25) значений $\sigma_{ТЖ}$ и $\sigma_{ТТ}$; величину $\sigma_{ТЖ}$ определяли по формуле (3.13). Результаты расчета показывают, что $\sigma_{ТТ}$ практически не зависит от размера частиц, $\sigma_{ТЖ}$ увеличивается, а $\sigma_{ЖГ}$ уменьшается с уменьшением радиуса частиц менее 10 нм. Падение $\sigma_{ЖГ}$ с уменьшением радиуса сферических частиц ранее было показано теоретическими расчетами для Ag и Sn [36].

Проведенная оценка температуры плавления и поверхностного натяжения наночастиц в зависимости от их размера и формы показала, что поверхностное натяжение наночастиц радиусом менее 10 нм зависит от их размера и формы [36]. Результаты расчета поверхностного натяжения показали, что с уменьшением размера частиц поверхностное натяжение $\sigma_{ТЖ}$ увеличивается, $\sigma_{ЖГ}$ уменьшается, а $\sigma_{ТТ}$ практически не зависит от размера частиц.

3.5. Магнитные свойства

За последние годы разработаны эффективные методы получения магнитных металлических и оксидных наночастиц не только в виде феррожидкостей, технология которых была разработана в 1960-е годы, но и в виде частиц, внедренных в различные "жесткие" матрицы (полимеры, цеолиты и др.). Характер изменения магнитных свойств ферромагнетика при уменьшении размеров образца приведен в табл. 3.4 [46].

На примере газофазных безлигандных кластеров переходных и редкоземельных металлов удалось проследить, как изменяется магнитный момент вещества μ при переходе от атома к массивному телу [1]. Значение магнитного момента изолированного атома переходного металла отличается от его значения в

Таблица 3.4. Характер изменения магнитных свойств ферромагнетика при уменьшении размеров образца [46]

Название объекта	Характерный размер	Специфические магнитные свойства
Макроскопический (объемный) образец	более 1 мкм	Спонтанная намагниченность ниже температуры Кюри (T_c). Возникновение ненулевого магнитного момента образца подавляется в результате образования доменной структуры
Микроскопический образец	50–1000 нм	Магнитные характеристики сильно зависят от предистории образца, способа его приготовления и обработки
Однодоменные магнитные частицы (малые магнитные частицы) в диамагнитной матрице	1–30 нм	Наличие температуры блокировки $T_b < T_c$, ниже которой магнитный момент частицы сохраняет свою ориентацию в пространстве, а ансамбль частиц демонстрирует магнитный гистерезис. При температуре выше T_b частица переходит в суперпарамагнитное состояние. В области температур $T_b < T_c$ частица обладает спонтанной намагниченностью и ненулевым суммарным магнитным моментом, легко изменяющим ориентацию во внешнем поле
Отдельный атом (ион)	около 0,2 нм	"Обычные" парамагнитные свойства

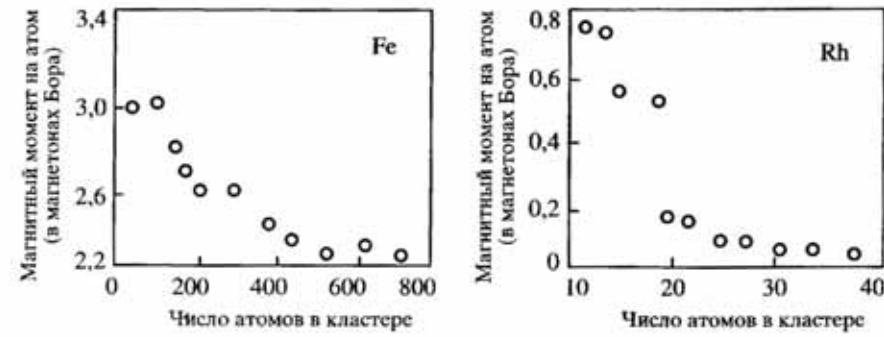


Рис. 3.8. Зависимость магнитного момента атома в наночастицах Fe и Rh от количества атомов в них

массивном образце. Это связано с появлением у массивного металла d -зоны проводимости и объемных взаимодействий между d -электронами в делокализованных состояниях, известных как блуждающие обменные взаимодействия. Так, магнитный момент атома железа в моно- и биядерных соединениях железа составляет $6 \mu_B$, где μ_B – магнетон Бора, в то время как магнитный момент атома железа в массивном ферромагнетике равен $2,2 \mu_B$. Магнитные моменты атомов кластеров в пересчете на атом зависят от числа атомов металла в кластере и изменяются в широком интервале. Это может быть связано с возможностью перестройки кристаллической решетки кластера, которая не совпадает с решеткой массивного образца. Формирование магнитных свойств кластеров может происходить или в соответствии с геометрической моделью плотной упаковки, как в случае молекулярных лигандных кластеров со "структурными магическими" числами, или в соответствии со строением электронной оболочки, т.е. "электронными магическими" числами, как в случае кластеров щелочных металлов.

Для кластеров Fe, Co и Ni наблюдалось увеличение магнитного момента (на один атом) по сравнению с его значением для массивного образца. Так, для атомов Fe магнитный момент возрастал до величины $3,2 \mu_B$, при этом наблюдались биения магнитного момента в зависимости от числа атомов металла в кластере, что, вероятно, связано с геометрическим заполнением плотноупакованных слоев. Величина магнитного момента, характерная для атомов Fe в массивном образце ($2,2 \mu_B$), достигается при увеличении числа атомов в кластере (n) до 500. Для атомов Ni наименьшие магнитные моменты наблюдались в кластерах Ni_{13} и Ni_{55} , что соответствует "магическим" числам плотнейшей упаковки. Однако при измерении магнитных свойств необходимо

принимать во внимание электронные свойства кластера и блуждающий магнетизм. Уменьшение размера кластера приводит не только к увеличению магнитного момента составляющих его атомов, но и к возникновению магнитного момента у кластера в целом, что наблюдалось для кластеров немагнитного родия (рис. 3.8) [47].

3.6. Оптические свойства

Рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твердым телом имеет ряд особенностей. Экспериментально наиболее отчетливо они проявляются при изучении большого числа частиц. Так, коллоидные растворы и гранулированные пленки могут быть интенсивно окрашены вследствие специфических оптических свойств наночастиц. Классическим объектом изучения оптических свойств дисперсных сред является золото. Еще Фарадей обратил внимание на подобие цвета коллоидного раствора и пленки золота и высказал предположение о ее дисперсном строении. При поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов, в которых оптическое поглощение электронами проводимости происходит в широком диапазоне длин волн λ . Например, гранулированные пленки из частиц Au диаметром 4 нм в области длин волн 560–600 нм имеют отчетливо выраженный максимум поглощения. Спектры поглощения наночастиц Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K также имеют максимумы в оптическом диапазоне. Еще одной особенностью гранулированных пленок является уменьшение их поглощения при переходе из видимой области в инфракрасную область спектра в отличие от сплошных металлических пленок, у которых оно растет с увеличением длины волны [6].

Размерные эффекты оптических свойств существенны для наночастиц, размер которых заметно меньше длины волны и не превышает 10–15 нм. Различия спектров поглощения наночастиц и массивных металлов обусловлены различием их диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Для наночастиц с дискретным энергетическим спектром она зависит как от их размера, так и от частоты излучения. Более того, значение диэлектрической проницаемости зависит от частоты не монотонно, а осциллирует вследствие переходов между электронными состояниями. Минимальное число частиц, необходимое для экспериментального ис-

следования оптических свойств, составляет не менее 10^{10} . Поскольку практически невозможно получить 10^{10} – 10^{13} частиц одинакового размера и формы, то в реальном эксперименте для ансамбля частиц эти осцилляции сглаживаются. Тем не менее даже усредненное по ансамблю значение диэлектрической проницаемости отличается от такового для массивного вещества. Мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу R частицы

$$\epsilon_2(\eta) = \epsilon_{\infty 2}(\omega) + A(\omega)/R,$$

где $\epsilon_{\infty 2}(\omega)$ – мнимая часть диэлектрической проницаемости макроскопического кристалла, $A(\omega)$ – некоторая функция частоты. Экспериментальные результаты, полученные для частиц золота радиусом 0,9–3,0 нм при постоянной длине волны 510 нм, подтверждают зависимость $\epsilon_2 \sim 1/R$. Размером частиц также определяются ширина полосы поглощения и форма низкочастотного края полосы поглощения. Другим размерным эффектом является смещение резонансного пика поглощения света [6].

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары – экситона. Область делокализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решетки полупроводника. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его свойства.

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле. Для полупроводников боровский радиус экситона меняется в широких пределах – от 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше энергии межзонного перехода (ширины запрещенной зоны) в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т.е. при уменьшении частицы, должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно меняется от меньшего значения к большему. Иначе говоря, уменьшение размера полупроводниковых наночастиц должно сопровождаться смещением полосы поглощения в высокочастотную область. Этот эф-

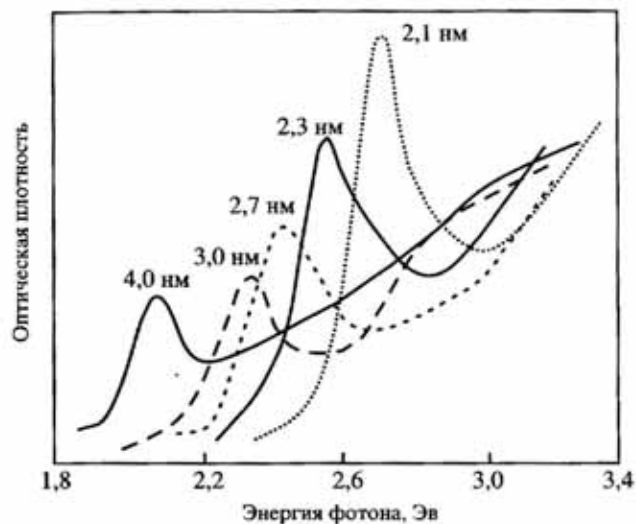


Рис. 3.9. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10 К (указан средний диаметр частиц)

факт проявляется в голубом смещении экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров. На рис. 3.9 показаны оптические спектры наночастиц CdSe [48]. При уменьшении диаметра частиц полоса поглощения сдвигается в область более высоких энергий, т. е. наблюдается голубое смещение. Видно, что наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы. Отметим также увеличение интенсивности поглощения при уменьшении размеров наночастицы. Пики на больших энергиях связаны с экситонами, и они сдвигаются в голубую сторону при уменьшении размеров частицы. Эти эффекты объясняются локализацией экситонов. По существу, при уменьшении размеров частицы электрон и дырка приближаются друг к другу, что ведет к изменению расстояний между энергетическими уровнями.

3.7. Реакционная способность

Из-за того, что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна обладать этой зависимостью. Этот факт имеет

большое значение для проектирования катализаторов. Изучение взаимодействия наночастиц алюминия с кислородом показало, что кластеры Al_{12} , Al_{24} , Al_{19} , Al_{20} интенсивно взаимодействуют с кислородом, а кластеры Al_{13} и Al_{23} практически не взаимодействуют с ним [6]. Такие результаты являются явным свидетельством зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них.

На рис. 3.10 приведен график зависимости скорости реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа, откуда видно, что частицы, состоящие из 10 атомов и более чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные [6].

Обнаружена высокая каталитическая активность у наночастиц золота с размером менее 3–5 нм, имеющих, в отличие от ГЦК решетки объемного материала, икосаэдрическую структуру. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других металлов.

3.8. Механические свойства

С уменьшением объема частицы во все большей части ее объема силы изображения приводят к удалению дислокаций из первичного объема частицы. В табл. 3.5 приведены расчетные значения размеров частиц и зерен, в которых отсутствуют призматические дислокационные петли и краевые дислокации [49–52]. Расчеты проводили по формуле:

$$d \leq \alpha \frac{Gb}{\sigma_{II}}, \quad (3.26)$$

где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, σ_{II} – напряжение Пайерлса, α – численный коэффициент, определяемый видом границ раздела и видом дефекта. Причем дислокации в поликристаллах с когерентными границами абсолютно стабильны.

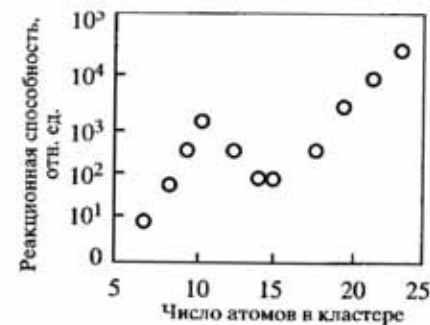


Рис. 3.10. Скорость реакции газообразного водорода с наночастицами железа в зависимости от размеров частиц

Таблица 3.5. Расчетные значения размеров бездефектных частиц и зерен

Вид материала	Вид дефекта	Cu	Al	Ni	α -Fe
Свободные частицы	Дислокационная петля	250 нм	60 нм	140 нм	23 нм
Зерна в поликристалле	Дислокационная петля	38 нм	18 нм	16 нм	3 нм
	Краевая дислокация	24 нм	11 нм	10 нм	2 нм

Экспериментальные исследования структуры малых частиц методами просвечивающей электронной микроскопии показали отсутствие в них дислокаций. Косвенно это также подтверждается значительным возрастанием давлений прессования с уменьшением размера частиц порошков. Но дислокации в поликристаллах с когерентными границами зерен стабильны, что также подтверждается результатами структурных исследований. Например, в компактах из порошков палладия с размером частиц 20 нм и из порошков молибдена с размером частиц 10 нм обнаружены дислокации в объеме зерен.

Литература

1. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 30, № 3. С. 203–240.
2. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное материаловедение. М.: Сайнс-Пресс, 2005. 354 с.
3. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия кластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
6. Пулс Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
7. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Шудегов В.Е. Структурное многообразие наномира // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 6. С. 801–808.
8. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Шудегов В.Е. Фрагментарность и метаморфозы наноструктур // Там же. С. 809–816.
9. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л., Мадисон А.Е. Наноструктуры с когерентными границами и локальный подход // Там же. 2004. Т. 30, № 6. С. 732–749.
10. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л., Мадисон А.Е., Шудегов В.Е. Геометрические структурные комплексы наночастиц ZrO_2 // Там же. 2005. Т. 31, № 2. С. 252–269.
11. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л., Мадисон А.Е. О строении гигантского кластера палладия Rd_{561} // Там же. С. 350–355.
12. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Мадисон А.Е. Об истинной и кажущейся плотности наночастиц // Там же. С. 356–359.

13. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л., Мадисон А.Е. О строении икосаэдрических кеплератов и их производных // Там же. С. 538–543.
14. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л., Мадисон А.Е. Теория строения когерентных границ в наночастицах ZrO_2 // Там же. № 4. С. 545–562.
15. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л., Мадисон А.Е. Структура икосаэдрических наноразмерных объектов // Там же. № 6. С. 1133–1141.
16. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л. и др. Геометрические структурные комплексы наночастиц ZrO_2 // Нанотехника. 2005. № 3. С. 110–119.
17. Skandan G., Foster C.M., Frase H. et al. Phase characterization and stabilization due to grain size effects of nanostructured Y_2O_3 // Nanostruct. Mater. 1992. Vol. 1. P. 313–319.
18. Mayo M.J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles // Int. Mater. Rev. 1996. Vol. 41. P. 85–115.
19. Luo J., Stevens R. Tetragonality of nanosized 3Y-TZP powders // J. Amer. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82, N 7. P. 1922–1924.
20. Falgan R.C., Lunden M.M. Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapour phase // Mater. Sci. and Eng. 1995. Vol. A204. P. 113–124.
21. Akdogan E.K., Mayo W., Safari A. et al. Structure-property relations in mesoscopic $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$ // Ferroelectrics. 1999. Vol. 223. P. 11–18.
22. Андриевский П.А. Материалы с ультрадисперсной структурой и сверхпластичность // Рос. хим. журнал. 1991. Т. 36. С. 137–140.
23. Hahn H., Averbach R.S., Hofler H.J., Logas J. Sintering and deformation of nanocrystalline ceramics // Clusters and cluster-assembled materials / Eds. by R.S. Averbach, J. Bernholc, D.L. Nelson. Pittsburg: MRS, 1991. P. 569–580.
24. Неймарк О.Б. Наноструктурное состояние как топологический переход в ансамбле зернограницных дефектов // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84, № 4. С. 5–21.
25. Hadjipanayis G.C., Gangopadhyay S. // Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials / Ed. by G.C. Hadjipanayis, G.A. Prinz. New York: Plenum Press, 1991. P. 497–501.
26. Гезузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
27. Sun C.Q. Size dependence of nanostructures: impact of bond order deficiency // Progress in solid state chemistry. 2006. Vol. 34. P. 1–159.
28. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы // УФН. 1992. Т. 162, № 9. С. 49–124.
29. Гамарник М.Я., Сидорин Ю.Ю. Изменение параметров элементарной ячейки в высокодисперсных порошках платины. Поверхность // Физика, химия, механика. 1990, № 4. С. 124–129.
30. Гамарник М.Я. Размерный эффект в CeO_2 // ФТТ. 1988. Т. 30, № 5. С. 1399–1404.
31. Wronski C.R.W. The size dependence of the melting point of small particles of tin // Brit. J. Appl. Phys., 1967. Vol. 18, T. 12. P. 1731–1737.
32. Бойко Б.Т., Пугачев А.Т., Брацьких В.М. О плавлении конденсированных тонких пленок индия докритической толщины // ФТТ. 1968. Т. 10, № 12. С. 3567–3570.
33. Gladkikh N.T., Niedermayer R., Spiegel K. Nachweis grober schmelzpunktserniedrigungen bei dunnen metallschichten // Phys. stat. sol., 1966. Vol. 15, N 1. P. 181–192.
34. Sambles J.R. An electron microscopy study of evaporation gold particles: The Kelvin equation for liquid and lowering of the melting point of gold particle // Proc. Roy. Soc. London 1971, Vol. A324, N 2. P. 339–351.

35. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
36. Алымов М.И., Шоршоров М.Х. Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц // Металлы. 1999. № 2. С. 29–31.
37. Alymov M.I., Shorshorov M.Kh. Surface tension of ultrafine particles // Nanostruct. Mater. 1999. Vol. 12, N 1/4. P. 365–368.
38. Hill T.L. Thermodynamic of small systems. N.Y.: Benjamin inc., 1964. 370 p.
39. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Metallurgy, 1978. 208 с.
40. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Калашиников Е.Г. и др. К термодинамике дисперсных систем // ФХОМ. 1976. № 3. С. 74–81.
41. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Ленинград. ОГИЗ, 1948. 291 с.
42. Шоршоров М.Х., Федоров В.Б., Гусев О.В. и др. Влияние дисперсности на фазовые равновесия кристаллических материалов. Физика и химия отработанных материалов. 1975. № 6. С. 57–59.
43. Холломон Д.Н., Тарнбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях // Успехи физики металлов. Пер. с англ. М.: Metallurgizdat, 1956. Т. 1. С. 304–367.
44. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Metallurgy, 1978. 176 с.
45. Смитлаз К.Дж. Металлы: Справочник: Пер. с англ. М.: Metallurgy. 1980. 447 с.
46. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 64, № 6. С. 539–574.
47. Billas I.M., Becker J.A., Chatelain A., Heer W.A. Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. P. 4067–4070.
48. Mittleman D.M., Schoenlein R.W., Shiang J.J. et al. RS Knox Theory of Excitons // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1994. Vol. 49, № 20. P. 14435–14447.
49. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в монокристаллах // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15, вып. 2. С. 39–44.
50. Gryaznov V.G., Kaprellov A.M., Romanov A.E. Size effect of dislocation stability in small particles and microcrystallites // Scr. Met. 1989. Vol. 23. P. 1443–1448.
51. Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I. Size effects of dislocation stability in nanocrystals // Phys. Rev. (B). 1991. Vol. 44, N 1. P. 42–46.
52. Straub W.M., Gessmann T., Sigle W. et al. High-resolution transmission electron microscopy study of nanostructured metals // Nanostr. Mater. 1995. Vol. 6, N 5/8. P. 571–576.

Глава 4

ОСОБЕННОСТИ УПЛОТНЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

Как было показано в предыдущей главе 3, изолированные наночастицы обладают уникальными свойствами. Однако в большинстве случаев наночастицы взаимодействуют друг с другом, что приводит к значительным изменениям их свойств. Кроме того, часто для практического применения необходимо использовать не одну или несколько наночастиц, но ансамбль наночастиц – объемный наноматериал.

Для получения объемных нанокристаллических материалов используют методы порошковой металлургии консолидации нанопорошков, кристаллизации аморфных сплавов и интенсивной пластической деформации. Методы порошковой металлургии широко применяются для получения нанопорошков и для получения объемных наноматериалов. Для этого используют как нанопорошки с размером частиц менее 100 нм, так и крупнозернистые порошки с нанокристаллической структурой, полученные методом механического легирования, или аморфные порошки.

Прессование представляет собой формование порошка под воздействием давления. Формование – технологическая операция формирования порошковой формовки – тела с заданной формой, размерами и плотностью.

Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используют:

- методы компактирования при комнатной температуре с возможным последующим спеканием,
- обычное спекание,
- спекание под давлением.

Для прессования нанопорошков при комнатной температуре используется:

- одноосное статическое прессование,
- прессование in-situ,
- динамическое магнитно-импульсное прессование,
- всестороннее (изостатическое) прессование,
- ультразвуковое компактирование,

- интенсивная пластическая деформация,
- прокатка лент.

Многообразие методов консолидации, используемых в порошковой металлургии, обеспечивает достаточно широкие технологические возможности для получения высокоплотных и пористых материалов. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования. Для уплотнения нанопорошков наиболее широко распространено одноосное прессование:

- статическое прессование (в пресс-формах, штамповка),
- динамическое прессование (магнитно-импульсное, взрывное),
- вибрационное (ультразвуковое) прессование.

Для получения высокоплотных однородных материалов используется всестороннее (изостатическое) прессование: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением). Сейчас также успешно применяется метод интенсивного пластического деформирования – кручение под высоким давлением. В отдельных случаях для получения лент применяют прокатку.

4.1. Одноосное статическое прессование

В работе [1] проведены исследования уплотнения порошков железа, полученных методом восстановления гидроксида железа в среде водорода, с площадью удельной поверхности $S_{уд} = 33, 30, 28$ и $6,4 \text{ м}^2/\text{г}$, а также порошка, полученного методом электрического взрыва проводников с $S_{уд} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц d рассчитывали из измеренных значений $S_{уд}$, соответствующие значения d равны 23, 26, 28, 60 и 120 нм. По данным химического анализа, содержание кислорода в порошках составляло 1,2 – 2,9 мас.%, углерода – 0,2–0,6 мас.%, серы – 0,02–0,04 мас.%, азота – менее 10^{-4} мас.%. Одноосное уплотнение порошков проводили в цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 15 мм, высота компактов составляла 5–7 мм. Давление прессования изменяли от 0,05 до 1,1 ГПа. Порошок с размером частиц 60 нм подвергали также гидростатическому прессованию при давлениях, изменявшихся в том же диапазоне. Плотность компактов определяли с точностью 2%.

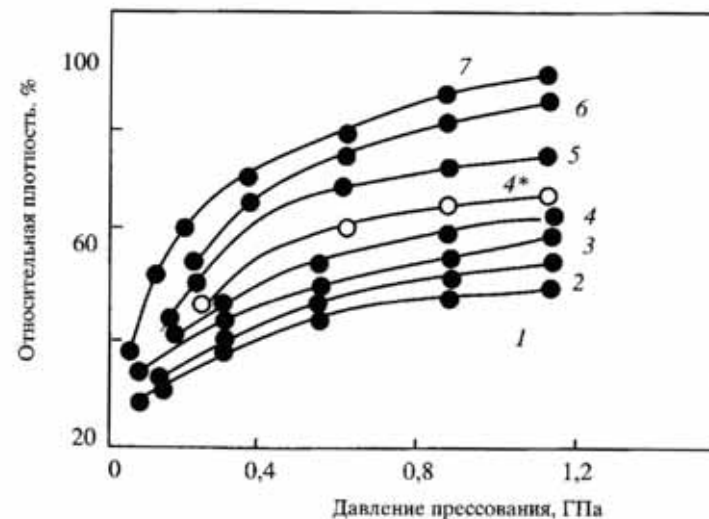


Рис. 4.1. Зависимость относительной плотности компактов от давления прессования для порошков железа различной дисперсности

1 – 23 нм, 2 – 26 нм, 3 – 28 нм, 4 – 60 нм, 5 – 120 нм, 6 – 1 мкм, 7 – 40 нм; кривые 1–7 – для одноосного прессования, кривая 4* – прессование порошка со средним размером частиц 60 нм в гидростате

Известно, что гидростатическое уплотнение обеспечивает более равномерную плотность компактов, чем одноосное прессование. Как показано на рис. 4.1, общие закономерности уплотнения для обоих способов прессования существенно не меняются, поэтому закономерности, полученные при одноосном прессовании, выполняются и в условиях гидростатического прессования.

Наиболее интенсивное уплотнение порошков происходит при давлениях до 0,8–0,9 ГПа. Дальнейшее увеличение давления до 1,1 ГПа не приводит к значительному увеличению плотности компактов. Характер диаграмм уплотнения при одноосном прессовании и гидростатическом прессовании, представленных в работе [2], совпадает с видом зависимости плотности от давления при гидростатическом прессовании.

При давлении до 0,5 ГПа уплотнение нанопорошков происходит значительно менее интенсивно, нежели грубодисперсных. Анализ полученных результатов показывает, что вследствие малой насыпной плотности НП (7–10%) и сильно развитой поверхности частиц, компакты из НП железа имеют меньшие по сравнению с компактами из грубодисперсных порошков значения плотности. Это связано с необходимостью дополнительных уси-

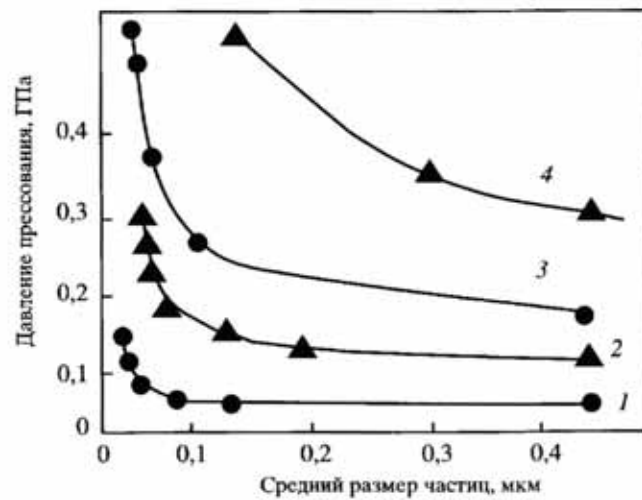


Рис. 4.2. Зависимость давления прессования, необходимого для достижения заданной плотности компакта (кривая 1 – плотность 40%, кривая 2 – 50%, кривая 3 – 60%, кривая 4 – 70%), от среднего размера частиц

лий на разрыв связей между частицами и существованием оксидной пленки на поверхности частиц (рис. 4.2).

Для количественного описания процесса уплотнения порошков использовали уравнение Ю.М. Бальшина [3]:

$$\lg P = -K \lg \beta + \lg(P_{\max}),$$

где P – приложенное давление, K – фактор прессования, β – относительный объем, P_{\max} – давление, обеспечивающее получение беспористого компакта. В табл. 4.1 представлены результаты об-счета кривых уплотнения, показанных на рис. 4.3.

Фактор прессования K определялся по тангенсу угла наклона. С увеличением размера частиц порошка от 23 нм до 2 мкм фактор прессования K уменьшается от 4,5 до 3,1, а P уменьшается от 14,8 до 1,25 ГПа.

Для описания микроскопических процессов, проходящих при компактировании, использовали уравнение для упрочняемого тела III типа на второй стадии процесса прессования [3]. Результаты расчетов для НП № 4 представлены в табл. 4.2.

Если для грубодисперсных порошков железа контактное

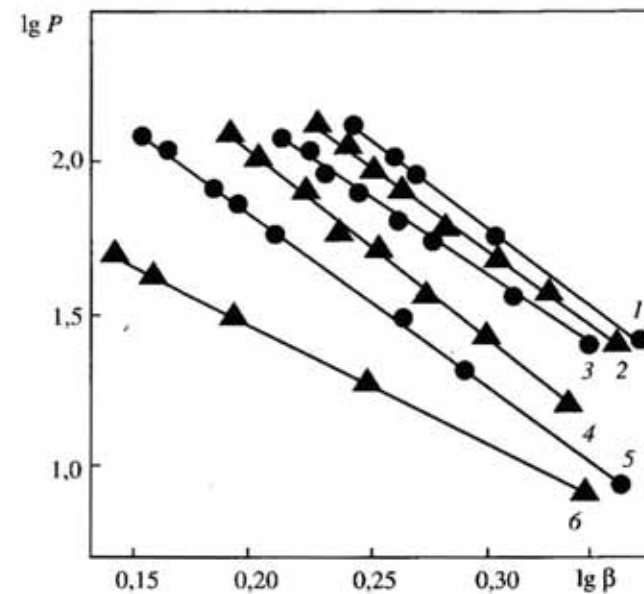


Рис. 4.3. Зависимость давления прессования от относительного объема для порошков железа различной дисперсности: 1 – 23 нм, 2 – 26 нм, 3 – 28 нм, 4 – 60 нм, 5 – 120 нм, 6 – 1 мкм

давление прессования составляет 600–650 МПа, то для нанопорошков железа оно возрастает в 6–7 раз до значений ~4 ГПа. Микротвердость компактов H_v определяли с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 9,8 Н. С ростом давления прессования от 0,3 до 1,1 ГПа микротвердость компактов H_v соответственно возрастает от 0,8–0,9 ГПа до 1,4–1,5 ГПа.

С уменьшением среднего размера частиц плотность прессовок падает. Чувствительность степени уплотнения порошка к размеру частиц, определяемая тангенсом угла наклона кривых зависимости $\lg \rho$ от $\lg d$ (рис. 4.4), составила величину $n = 0,2$. В работах [2, 4] показано, что при $n = 0,25$ определяющим механизмом уплотнения порошков является межчастичное трение. Поэ-

Таблица 4.1. Параметры, входящие в уравнение Бальшина

Номер порошка	K	P_{\max} , ГПа
1	3,90	14,80
2	4,71	12,02
3	4,54	11,75
4	4,58	10,00
5	3,33	5,01
6	3,10	1,25

Таблица 4.2. Параметры уплотнения порошков железа

P , МПа	102	204	408	600	714	1020
ρ , %	41,5	47	54,5	57,5	59,5	64,5
α	6	9,05	14,7	17,4	19,4	25,2
P_c , ГПа	1,7	2,25	2,79	2,93	3,68	4,05

Примечание. Здесь α – контактное сечение (доля сечения, передающего приложенное напряжение), P_c – контактное давление прессования.

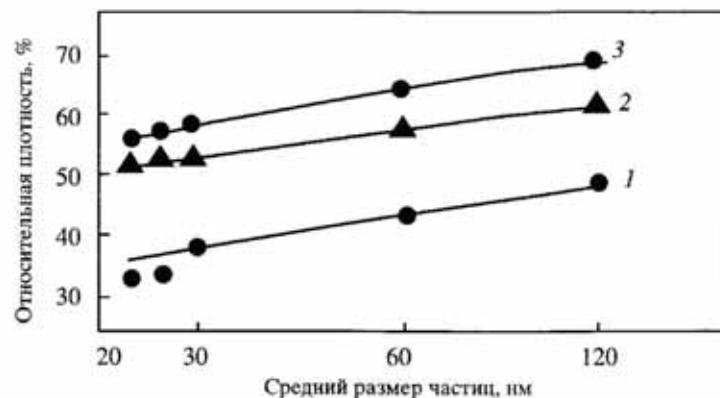


Рис. 4.4. Зависимость относительной плотности компактов от среднего размера частиц для различных давлений прессования: 1 – 0,2 ГПа, 2 – 0,6 ГПа, 3 – 1 ГПа

тому полученные результаты позволяют предположить, что уплотнение исследуемых НП железа до значений плотности около 0,7 определяется межчастичным трением, которое приводит к резкому возрастанию давлений прессования при размерах частиц менее 50 нм.

Исследования уплотнения при давлении прессования меньше 1,0 ГПа порошков меди и никеля с размером частиц 60 нм [5] показали, что увеличение содержания кислорода от 0,1 до 5–6 мас.% в порошках никеля приводит к появлению на поверхности частиц слоев оксидов (расчетная толщина слоя, соответственно, 5 и 15 нм). Давления прессования меньше 1 ГПа недостаточно для разрушения оксидных пленок, поэтому металлические межчастичные контакты не образуются. Межчастичное трение оказывает существенное влияние на уплотнение порошков никеля ($d = 15$ нм) при одноосном компактировании [6]. Уменьшение диаметра пресс-формы от 14 до 8 мм приводит к снижению относительной плотности компактов на 4–5%, а уплотнение порошков никеля с $d \sim 5$ мкм в различных пресс-формах не влияет на плотность компактов. Физическая причина плохой прессуемости нанопорошков – межчастичные адгезионные силы, величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц [7].

4.2. Прессование in situ

Совмещение метода получения (путем испарения-конденсации) и прессования нанопорошков непосредственно в вакуумной камере позволило получать наноматериалы в виде таблеток, имеющих высокую плотность. Наличие двух источников испарения позволяет получать материалы сложного состава [8]. Испаренное вещество конденсируется в виде частиц, осаждаемых на поверхность охлаждаемого вращающегося цилиндра. При одинаковом давлении газа переход от менее плотного инертного газа к более плотному газу (например, от гелия к ксенону) приводит к росту размеров частиц в несколько раз. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением около 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование порошка. Получают образцы в виде дисков диаметром 5–15 мм и высотой 0,2–0,3 мм с пористостью до 3% для металлов и 15% для керамик.

В работе [9] рассмотрено получение интерметаллидов Ni_3Al и $NiAl$ компактированием нанопорошков. Образцы получали посредством испарения соответствующего интерметаллида в атмосфере гелия и конденсации паров, далее порошки прессовали in situ в условиях одноосного нагружения при давлении 1 ГПа при комнатной температуре. Получали образцы Ni_3Al с плотностью 73% от теоретической, размером зерен 8 нм и с твердостью $HV = 4,5$ ГПа. Отжиг при 400 °C в течение 3 ч и далее при 580 °C в течение 5 ч приводил к росту размера зерен до 17 нм, плотности до 76% и твердости HV до 6,6 ГПа. Также получали образцы интерметаллида $NiAl$ с плотностью 78% от теоретической, размером зерен 10 нм и с твердостью HV равной 5,4 ГПа, отжиг которых при 450 °C в течение 5 ч приводил к росту плотности до 80% от теоретической и твердости – до 7,23 ГПа (отжиг при 620 °C в течение 5 ч приводит к значительному росту размера зерен – до 150 нм).

4.3. Динамическое прессование

В целом для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков.

рошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 70% от теоретической плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро, и при относительно низкой температуре (ниже $0,5T_{пл}$, где $T_{пл}$ – температура плавления). Создание таких плотных прессовок является серьезной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. Динамические методы прессования позволяют эффективно преодолевать силы адгезионного сцепления частиц за счет перемещения порошковой среды и достигают более высоких плотностей образцов, чем при статическом нагружении. Использование мягких волн сжатия с плавным нарастанием и спадом импульсного давления позволяет исключить микротрещины и достигнуть однородности плотности прессовки.

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективен магнитно-импульсный метод, предложенный авторами [10, 11]. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд (рис. 4.5). Этот метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов; он позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества.

В отличие от стационарных методов прессования импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал (меньше 0,3 мкм), то время их прогрева оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определенных условиях подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование нанопорошков за счет высокой поверхностной энергии последних. При одинаковой величине давления прессования магнитно-импульсный метод позволяет получать более плотные компактные образцы, чем при стационарном прессовании (рис. 4.6) [12].

Полученные методом электрического взрыва проводников порошки нитрида алюминия AlN прессуются магнитно-импуль-

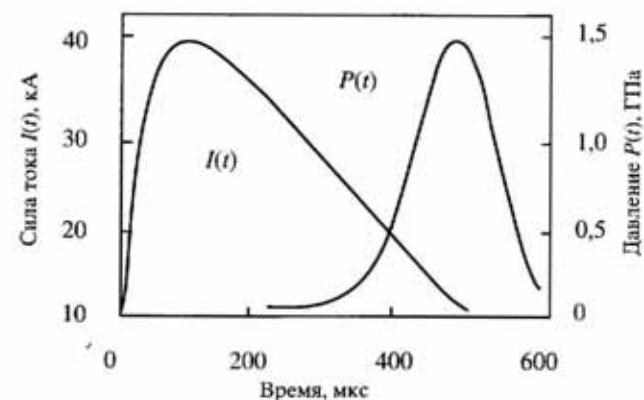


Рис. 4.5. Характеристики магнитно-импульсного прессования [12]

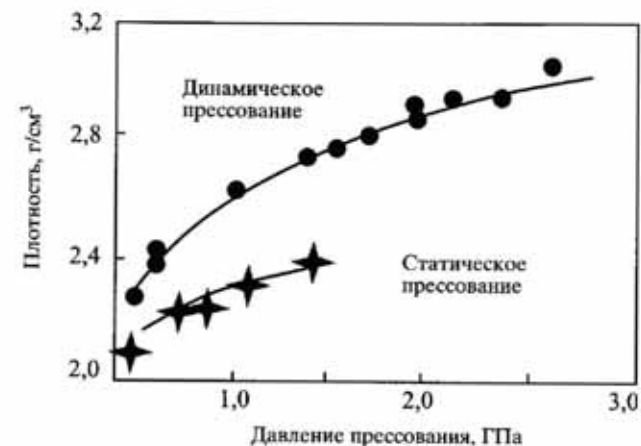


Рис. 4.6. Зависимость плотности компактов, полученных из нанопорошка оксида алюминия, от давления прессования при статическом и магнитно-импульсном прессовании

ным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95% от теоретической, а Al_2O_3 – до 86%. Магнитно-импульсный метод прессования использован для изготовления изделий различной формы, причем в большинстве случаев они не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. В частности, при работе со сверхпроводящими оксидными керамиками [11] получены изделия с плотностью более 95% от теоретической. Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению со статическим прессованием. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды.

Магнитно-импульсный метод использовался для прессования нанокристаллических порошков Al_2O_3 [13, 14] и TiN. Результаты [15] показали, что повышение температуры прессования примерно до 900 К эффективнее, чем увеличение давления при холодном прессовании. При импульсном давлении 4,1 ГПа и температуре 870 К удалось получить компактные образцы нанокристаллического нитрида титана с размером зерен около 80 нм и плотностью около 83% от теоретического значения. Снижение температуры прессования до 720 К сопровождается снижением плотности до 81%.

Гидродинамические способы ограничены по амплитуде генерируемых импульсов давления около 0,5 ГПа. Использование энергии взрыва успешно применяется для консолидации порошков.

4.4. Всестороннее (изостатическое) прессование

В работе [2] исследовано влияние размера частиц порошка железа (от 14 до 10 нм) на плотность компактов, полученных квазигидростатическим прессованием при комнатной температуре (рис. 4.7 и 4.8). Порошки были получены левитационным методом испарения-конденсации.

Наибольшее увеличение плотности наблюдается при увеличении давления до 1–2 ГПа. Дальнейшее увеличение давления до 10 ГПа не приводит к значительному росту плотности. На рис. 4.9

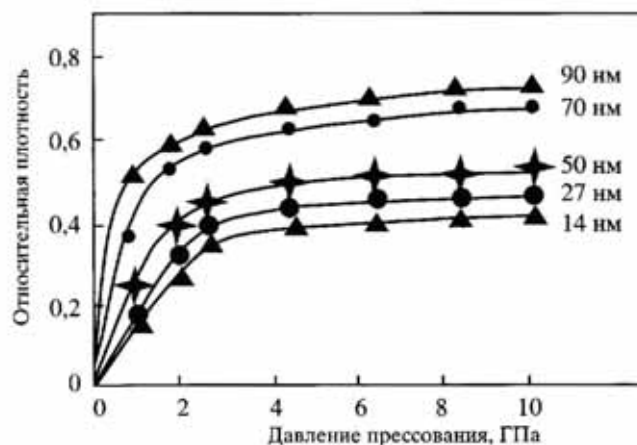


Рис. 4.7. Зависимость относительной плотности прессовок железа от давления прессования [2]

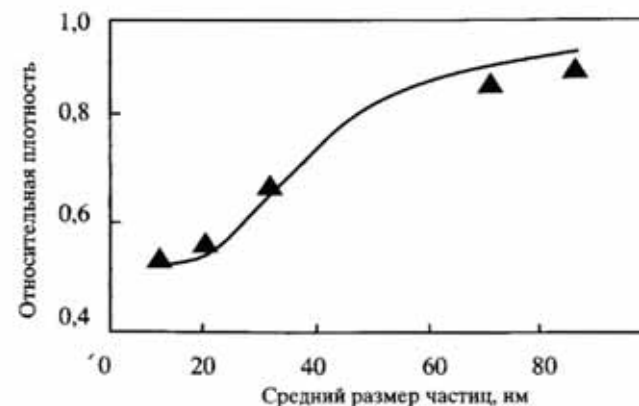


Рис. 4.8. Зависимость относительной плотности прессовок железа от среднего размера частиц для прессовок, полученных при давлении 10 ГПа

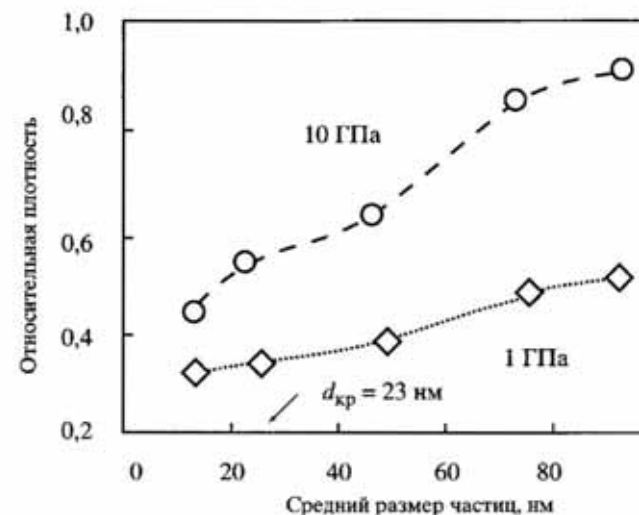


Рис. 4.9. Зависимость плотности прессовок порошков железа от среднего размера частиц при квазигидростатическом прессовании

представлен график зависимости относительной плотности прессовок от среднего размера частиц порошка железа при давлении прессования 1 и 10 ГПа. Гидростатическое прессование позволяет достичь большей плотности нежели одноосное прессование.

С уменьшением размера частиц плотность прессовок значительно падает. Ранее установлено существование критического размера частиц $d_{кр}$ (для железа $d_0 \sim 23$ нм), ниже которого частицы становятся бездислокационными. Если размер частиц больше

$d_{кр}$, то они могут деформироваться при компактировании и для этого достаточно уже относительно невысоких давлений порядка 2 ГПа, причем с ростом давления плотность компактов возрастает. Если размер частиц меньше $d_{кр}$, то они являются бездислокационными, следовательно, их уплотнение при компактировании происходит при давлении до 1 ГПа, а для дальнейшего деформирования самих частиц необходимо напряжение свыше $\sigma_{теор} \sim \sim 13$ ГПа, в связи с чем прессование при давлении в интервале 1 – 10 ГПа не влияет на уплотнение этих частиц. Однако в ряде работ получены компакты из порошков Pd, Cu и Ag [16] с плотностью 99–100% при давлениях прессования 2–5 ГПа, что не согласуется с вышеприведенными результатами.

На рис. 4.10 представлен график зависимости плотности прессовок порошков никеля от среднего размера частиц при давлении прессования 1 ГПа при одноосном прессовании (кривая 1) и гидростатическом прессовании (кривая 2). Размер бездислокационных частиц никеля равен 140 нм, поэтому с уменьшением размера частиц от 50 мкм до 16 нм плотность прессовок падает от 0,82–0,86 до 0,49–0,61 [6]. Переход от одноосного прессования к гидростатическому прессованию приводит к увеличению плотности компактов на 10–12%.

На рис. 4.11 представлены графики зависимости плотности прессовок порошков нитрида кремния Si_3N_4 от среднего размера частиц при давлении прессования 1 ГПа при одноосном прессовании (кривая 1) и гидростатическом прессовании (кривая 2), а также при давлении гидростатического прессования 9 ГПа [6]. С уменьшением размера частиц от 1,1 мкм до 16 нм плотность прессовок даже при высоком давлении гидростатического прессования 9 ГПа падает от 0,8 до 0,6.

В работе [17] исследован процесс уплотнения порошков вольфрама, полученного методом перекомденсации в плазме, дисперсностью 60 нм в условиях гидростатического давления до 5 ГПа в исходном состоянии, а также после восстановительного отжига, приведшего к снижению содержания кислорода на порядок, отсутствию на поверхности частиц слоя β -W, а также увеличению среднего размера частиц до 80 нм. Установлено, что ход кривых уплотнения исходного и восстановленного порошков принципиально различается (рис. 4.12). При давлении до 1 ГПа уплотнение порошков происходит в основном путем бездеформационного проскальзывания частиц. Более высокая относительная плотность компактов из восстановленного порошка обусловлена уменьшением межчастичного трения в результате очистки поверхности частиц. При росте давления от 1

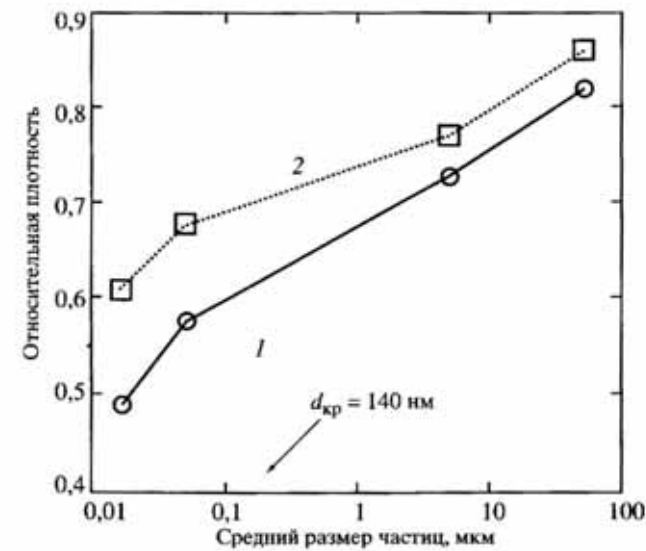


Рис. 4.10. Зависимость плотности прессовок порошков никеля от среднего размера частиц при одноосном прессовании (1) и гидростатическом прессовании (2) (давление прессования 1 ГПа)

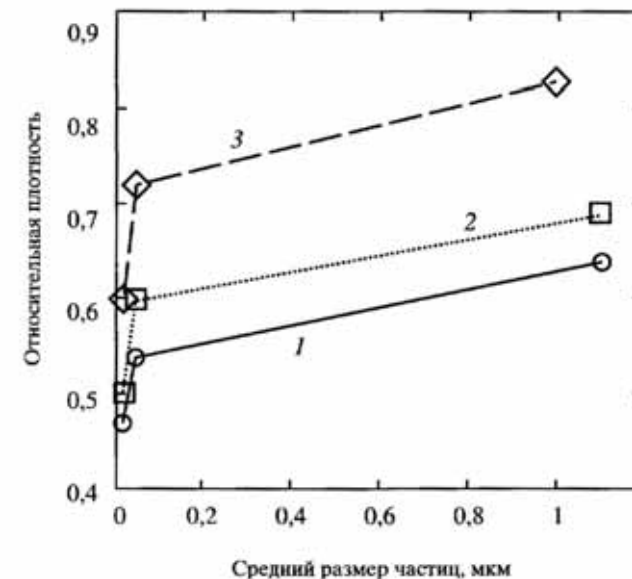


Рис. 4.11. Зависимость плотности прессовок порошков нитрида кремния от среднего размера частиц при давлении прессования 1 ГПа (одноосное прессование – 1, гидростатическое прессование – 2) и 9 ГПа (гидростатическое прессование – 3)

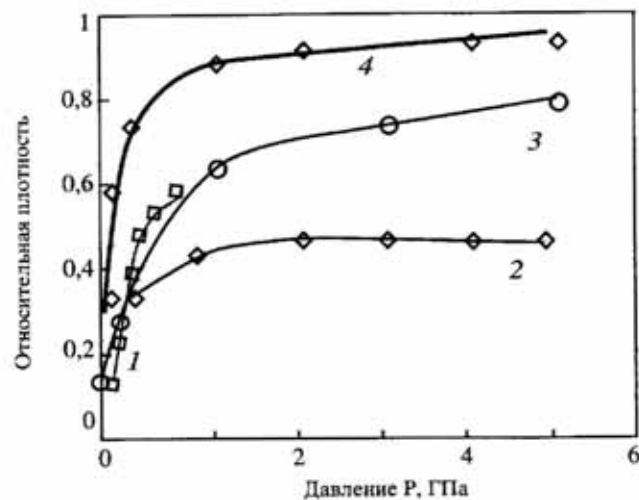


Рис. 4.12. Зависимость плотности от давления прессования порошков вольфрама различной дисперсности
1 — 50 нм, 2 — 60 нм, 3 — 80 нм, 4 — 300 нм

Номер кривой	Средний размер частиц, нм	Содержание кислорода, мас. %	Способ компактирования
1	50	0,1	Одноосное прессование
2	60	1,2	Гидростатическое прессование [17]
3	80	0,1	
4	300	0,5	

до 2 ГПа плотность компактов несколько возрастает вследствие пластической деформации частиц, размер которых выше некоторого критического. Дальнейшее увеличение давления не приводит к росту плотности компактов из исходных порошков. Показано, что определяющим механизмом уплотнения порошков является взаимное проскальзывание частиц, а с увеличением размеров частиц повышается вклад, обусловленный их пластической деформацией. Критический диаметр частиц вольфрама равен 26 нм [18].

4.5. Ультразвуковое компактирование

В процессе ультразвукового (УЗ) прессования нанопорошков скорость, интенсивность, затухание ультразвука и другие, связанные с ними акустические параметры, немонотонно изменяются при изменении плотности порошка. На начальных стадиях прес-

сования свободно насыпанный порошок ведет себя как газодисперсная среда, а после установления более прочных межчастичных связей в порошке создаются условия для прохождения звука через прессовку как в твердом пористом теле.

Получение максимально плотных прессовок из нанопорошков происходит, когда колебательное смещение частиц не превышает их размеры. Это условие определяет критическое значение УЗ интенсивности [19]. Ультразвуковое компактирование позволяет повысить равномерность плотности прессовок.

4.6. Интенсивная пластическая деформация

Перспективным представляется компактирование методами интенсивной деформации. Компактирование порошков меди со средним размером частиц 28 нм, полученных механическим размолотом в шаровой мельнице, кручением под высоким давлением позволило получить образцы диаметром 20 мм и толщиной 0,5 мм, имеющие при размере зерна 75 нм пористость 2% [20].

4.7. Прокатка лент

Для получения относительно пористых материалов в отдельных случаях для компактирования используют обычную прокатку. Прокатку нанопорошков никеля с размером частиц 0,1–0,5 мкм проводили между горизонтально расположенными валками с зазором 40 мкм. С повышением скорости прокатки толщина ленты уменьшается, а пористость увеличивается. Пористые ленты из нанопорошков никеля используют в приборостроении в качестве промежуточных прокладок при диффузионной сварке разнородных материалов [21].

Таким образом, межчастичное (адгезионное) трение оказывает значительное влияние на уплотнение нанопорошков при холодном прессовании и, в отличие от крупнодисперсных порошков, вклад пластической деформации в уплотнение нанопорошков незначителен. Поэтому традиционные методы статического прессования не позволяют получить высокоплотные компакты.

Литература

1. Алымов М.И., Зеленский В.А., Мальшина Е.И. Прессование ультрадисперсных порошков железа // Физика и химия обраб. материалов. 1993. № 3. С. 154–156.
2. Трусов Л.И., Власов П.В., Науменко И.Г. и др. Влияние размера частиц УДП железа на плотность прессовок, полученных квазигидростатическим прессованием при высоких давлениях. Рост и структура тонких пленок и нитевидных кристаллов. Межвуз. сб. научн. тр. Воронеж, 1989. С. 55–60.
3. Бальшин М.Ю., Кипарисов С.С. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1978. 184 с.
4. Лапшин В.И. Зависимость плотности порошковых прессовок от размера частиц порошка // Порошковая металлургия. 1982. № 1. С. 23–26.
5. Андриевский Р.А., Зеер С.Э. Изменение свойств ультрадисперсных порошков никеля и меди при хранении // Там же. 1985. № 10. С. 74–78.
6. Андриевский Р.А., Зеер С.Э., Леонтьев М.А. Особенности прессования и спекания ультрадисперсных порошков никеля и нитрида кремния // Физико-химия ультрадисперсных систем: Сборник. М.: Наука, 1987. С. 197–203.
7. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
8. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Наука. 2001. 628 с.
9. Bohn R., Haubold T., Birringer R., Gleiter H. Nanocrystalline intermetallic compounds – approach to ductility? // Scr. Met. 1991. Vol. 25, N 4. P. 811–816.
10. Иванов Г.В., Яворский Н.А., Котов Ю.А. и др. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков // ДАН СССР. 1984. Т. 275. № 4. С. 873–875.
11. Брагин В.Б., Иванов В.В., Иванова О.Ф. и др. Износостойкость керамик с тонкой структурой на основе Al_2O_3 , допированного магнием, титаном или цирконием // Перспективные материалы, 2004. № 6. С. 48–55.
12. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков // Материаловедение. 1997. № 5. С. 49–55.
13. Ivanov V.V., Kotov Y.A., Samatov O.H. et al. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nanopowders by techniques based on electric pulsed powder // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6, N 1–4. P. 287–290.
14. Иванов В.В., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Прессуемость наноразмерных порошков Al_2O_3 при магнитно-импульсном нагружении // Физика и химия обраб. материалов. 1997. № 3. С. 67–71.
15. Андриевский Р.А., Вихрев А.Н., Иванов В.В. и др. Компактирование ультрадисперсного нитрида титана магнитно-импульсным методом и в условиях деформации сдвигом под высоким давлением // ФММ. 1996. Т. 81. № 1. С. 137–145.
16. Qin X.Y., Wu X.J., Zhang L.D. The microhardness of nanocrystalline silver // Nanostruct. Mater., 1995. Vol. 5, N 1. P. 101–110.
17. Филоненко В.П., Хвостанцев Л.Г., Баграмов Р.Г. и др. Компактирование порошков вольфрама различной дисперсности гидростатическим давлением до 5 ГПа // Порошковая металлургия. 1992. № 4. С. 16–20.
18. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в монокристаллах // Письма в ЖТФ. 1989. Т.15, вып. 2. С. 39–44.
19. Хасанов О.Л., Соколов В.М., Двилис Э.С., Похолков Ю.П. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики // Перспективные материалы. 2002. № 1. С. 76–83.
20. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.
21. Люшинский А.В., Хохлачева Н.М., Падерно В.Н. Получение тонких пористых никелевых лент и кинетика их спекания // Порошковая металлургия. 1991. № 4. С. 20–24.

СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ БЕЗ ДАВЛЕНИЯ

Остаточная пористость снижает прочность материалов, что особенно важно для конструкционных материалов. Однако для некоторых функциональных материалов пористость является необходимым и основным структурным элементом. К таким материалам относятся проницаемые материалы (фильтры, уплотнители, изоляторы, демпферы) и антифрикционные материалы (пористые подшипники).

Получение спеченных материалов с повышенными физико-механическими свойствами требует разработки новых методов и технологий спекания, основанных на понимании механизмов спекания нанопорошков и определении вкладов в процесс спекания различных физических механизмов массопереноса. Результаты исследований и большой практический опыт при получении спеченных изделий из крупнозернистых порошков не могут быть однозначно перенесены на процессы спекания нанопорошков, поскольку спекание нанопорошков имеет свои особенности. Широкое использование нанопорошков сдерживается отсутствием систематических исследований закономерностей и механизмов их спекания.

Для снижения температуры спекания применяют различные методы: повышение дисперсности порошка, дезагрегация порошка (например, методом помола в планетарных мельницах), использование легкоплавких добавок и приложение давления при спекании.

Спекание – это термически активируемый или инициируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых тел или пористой среды в термодинамически более равновесное состояние путем уменьшения площади свободной поверхности [1].

5.1. Кинетика спекания нанопорошков

Спекание – процесс нагрева и выдержки порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью достижения материалом заданных свойств. При спекании порошковых компактов в начальный момент времени частицы соприкасаются лишь на отдельных участках контакта, имеющего меньший размер по сравнению с сечением частицы. При спекании происходит увеличение площади контакта между частицами и сближение их центров. Однако вследствие того, что одни частицы в местах контакта более благоприятно ориентированы, чем другие, взаимное припекание частиц начинается в разные моменты времени, следовательно, будет наблюдаться некоторая временная зависимость числа появления контактов, где началось спекание. С другой стороны, увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. В такой постановке задача об определении кинетики спекания аналогична задаче о кинетике фазовых превращений. Ниже приведен кинетический подход к анализу механизмов, контролирующих процесс спекания порошков, с учетом размерного фактора. На основании исследований кинетики спекания нанопорошков показано, что процесс спекания нанопорошков многостадийный, определены механизмы спекания нанопорошков.

Для описания кинетики процесса спекания порошковых компактов использовали уравнение [2]:

$$V(t)/V_n = \exp(-Kt^n), \quad (5.1)$$

где V_n – начальный объем пор, $V(t)$ – объем пор в момент времени t . Константа K может быть записана в виде:

$$K = K_0^n \exp(-nQ/RT), \quad (5.2)$$

где K_0 – константа, обычно не зависящая от температуры, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, Q – энергия активации. После двойного логарифмирования уравнения (5.1) с учетом (5.2) получим:

$$\ln \ln(V_n/V(t)) = n \ln K_0 - nQ/RT + n \ln t. \quad (5.3)$$

После дифференцирования при постоянной температуре параметр n может быть определен по формуле:

$$n = d \ln \ln(V_n/V(t)) / d \ln t, \quad (5.4)$$

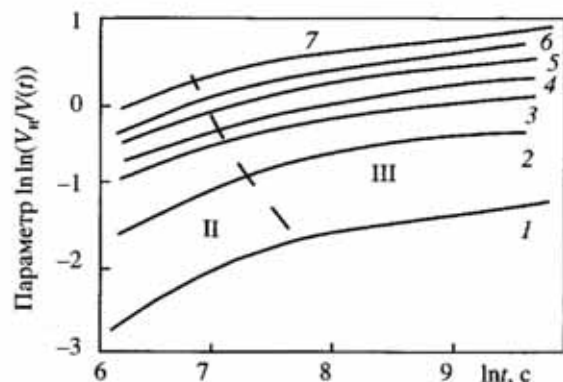


Рис. 5.1. Зависимость параметра $\ln \ln(V_w/V(t))$ от $\ln t$ при изотермическом спекании в водороде компактов из грубодисперсной меди (по данным [3]) при температурах: 1 – 686 и 745 °С, 2 – 795 °С, 3 – 850 °С, 4 – 900 °С, 5 – 945 °С, 6 – 1000 °С, 7 – 1045 °С
II, III – стадии спекания

Соответственно, после дифференцирования по времени энергия активации спекания может быть определена по формуле:

$$Q = -(R/n) d \ln \ln(V_w/V(t)) / d(1/T). \quad (5.5)$$

На рис. 5.1 приведены расчетные зависимости параметра $\ln \ln(V_w/V(t))$ от $\ln t$ при спекании компактов из грубодисперсного порошка меди с насыпной плотностью 32% (размер частиц меньше 20 мкм) по экспериментальным данным [3] в водороде в интервале температур 685–1045 °С. Кривые хорошо линейризуются и состоят из двух участков с различными углами наклона. Можно выделить две стадии процесса спекания, характеризующихся различными значениями n , равными $0,45 \pm 0,05$ и $0,20 \pm 0,03$ (табл. 5.1). Назовем эти стадии спекания второй и третьей, поскольку ниже будет рассмотрено спекание нанопорошков меди, для которых обнаружена первая стадия спекания с высоким значением параметра n . Продолжительность стадий с ростом температуры сокращается.

Таблица 5.1. Термоактивационные параметры спекания грубодисперсной меди в водороде

Температура, °С	Стадия спекания	n	Q , кДж/моль	K_0
685–850	II	$0,45 \pm 0,05$	215 ± 15	$3 \cdot 10^6$
	III	$0,20 \pm 0,03$	400 ± 15	$2 \cdot 10^{14}$
850–1045	II	$0,45 \pm 0,05$	110 ± 15	$4 \cdot 10^1$
	III	$0,20 \pm 0,03$	240 ± 15	$3 \cdot 10^7$

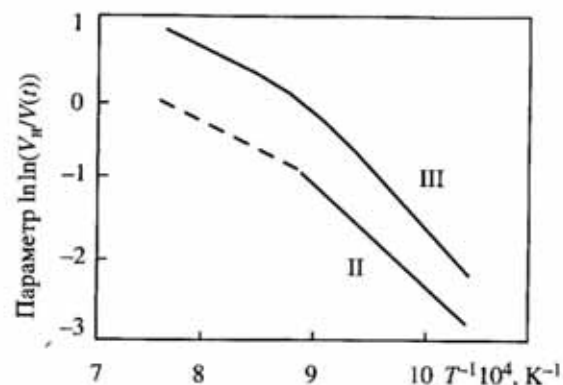


Рис. 5.2. Зависимость параметра $\ln \ln(V_w/V(t))$ от температуры при изотермическом спекании в водороде компактов из грубодисперсной меди для двух стадий спекания
II, III – стадии спекания

На рис. 5.2 представлен график зависимости параметра $\ln \ln(V_w/V(t))$ от обратной температуры, построенный по данным рис. 5.1, для второй и третьей стадий спекания. Рассчитанные значения энергии активации спекания представлены в табл. 5.1. В интервале температур 685–850 °С энергия активации спекания на второй стадии близка к энергии активации объемной самодиффузии меди. В интервале температур 850–1045 °С энергия активации спекания на второй и третьей стадиях, соответственно, близка к энергии активации зернограничной самодиффузии меди и объемной самодиффузии меди (табл. 5.2).

Следует отметить, что начальный объем пор V_w может быть определен по формуле:

$$V_w = m(1 - \rho_n) / (\rho_n \rho_m), \quad (5.6)$$

где m – масса образца, ρ_n – исходная относительная плотность компакта, ρ_m – плотность беспористого материала. Объем пор в момент времени t может быть определен по формуле:

$$V(t) = m(1 - \rho) / (\rho \rho_m), \quad (5.7)$$

где ρ – относительная плотность компакта в момент времени t . Тогда из уравнений (5.6–5.7) получаем, что:

$$V_w/V(t) = (1 - \rho_n)\rho / (1 - \rho)\rho_n. \quad (5.8)$$

Поскольку

$$\rho = \rho_w / (1 + Y_{об}), \quad (5.9)$$

где $Y_{об}$ – объемная усадка ($Y_{об} < 0$), то, подставляя (5.9) в (5.8), по-

Таблица 5.2. Энергия активации самодиффузии металлов [4]

Механизм диффузии	Cu	Fe	Ni
Объемная самодиффузия, кДж/моль	210	240	280
Зернограничная самодиффузия, кДж/моль	120	174	118

лучим:

$$V_{\text{н}}/V(t) = [1 + Y_{\text{об}}/(1 - \rho_{\text{н}})]^{-1}. \quad (5.10)$$

Прологарифмировав уравнение (5.10), получим, что:

$$\ln(V_{\text{н}}/V(t)) = -\ln[1 + Y_{\text{об}}/(1 - \rho_{\text{н}})]. \quad (5.11)$$

Максимальное значение объемной усадки достигается при $\rho = 1$, следовательно, из уравнения (5.9) получим, что:

$$Y_{\text{об}}^{\text{max}} = \rho_{\text{н}} - 1. \quad (5.12)$$

При малой величине усадки, когда $Y_{\text{об}}/(1 - \rho_{\text{н}}) \ll 1$ или когда $Y_{\text{об}} \ll Y_{\text{об}}^{\text{max}}$:

$$\ln[1 + Y_{\text{об}}/(1 - \rho_{\text{н}})] \cong Y_{\text{об}}/(1 - \rho_{\text{н}}). \quad (5.13)$$

Следовательно, при малых усадках соотношение (5.11) может быть записано в виде:

$$\ln(V_{\text{н}}/V(t)) = -Y_{\text{об}}/(1 - \rho_{\text{н}}). \quad (5.14)$$

После логарифмирования соотношения (5.14) получим:

$$\ln \ln(V_{\text{н}}/V(t)) = \ln(-Y_{\text{об}}) - \ln(1 - \rho_{\text{н}}). \quad (5.15)$$

Полученное выражение (5.15) позволяет сравнить показатель степени n в зависимостях (5.1–5.3), определяемый по формуле (5.4), с показателями степени n зависимости усадки от времени, построенных в координатах “ $\ln Y_{\text{об}} - \ln t$ ” и “ $\ln Y_{\text{лин}} - \ln t$ ”. Из соотношения (5.15) после дифференцирования по времени (точнее по $\ln t$) и, поскольку $(1 - \rho_{\text{н}})$ константа, получаем, что:

$$d \ln \ln(V_{\text{н}}/V(t))/d \ln t = d \ln(-Y_{\text{об}})/d \ln t. \quad (5.16)$$

Кроме того, поскольку $Y_{\text{об}} = 3 Y_{\text{лин}}$, то:

$$d \ln(-Y_{\text{об}})/d \ln t = d \ln(-Y_{\text{лин}})/d \ln t. \quad (5.17)$$

Следовательно, показатели степени n , определенные по зависимостям “ $\ln \ln(V_{\text{н}}/V(t)) - \ln t$ ”, “ $\ln Y_{\text{об}} - \ln t$ ” и “ $\ln Y_{\text{лин}} - \ln t$ ”, при малых усадках совпадают. Это дает возможность сравнить полученные нами данные с результатами других исследователей, полученными ранее.

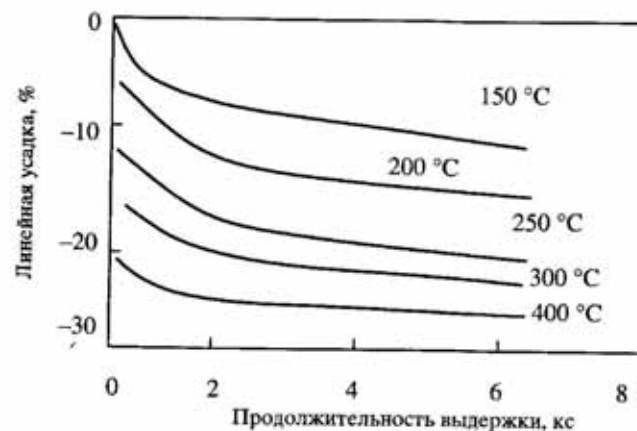


Рис. 5.3. Зависимость линейной усадки от времени изотермической выдержки в водороде компактов из нанопорошка меди при различных температурах

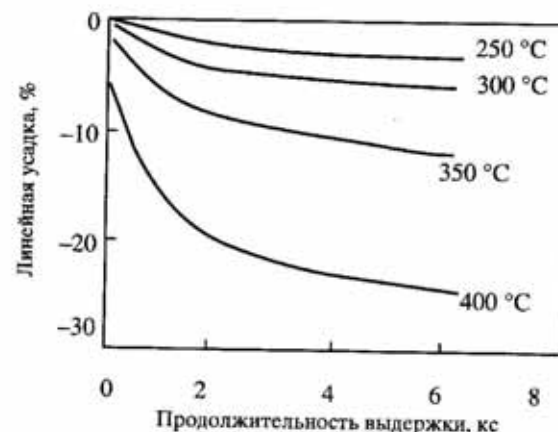


Рис. 5.4. Зависимость линейной усадки от времени изотермической выдержки в вакууме компактов из нанопорошка меди при различных температурах

Аналогично для энергии активации спекания из соотношения (5.15) получим:

$$d \ln \ln(V_{\text{н}}/V(t))/d(1/T) = d \ln(-Y_{\text{об}})/d(1/T) = d \ln(-Y_{\text{лин}})/d(1/T). \quad (5.18)$$

По-видимому, применение данного подхода к исследованию кинетики спекания компактов из нанопорошков также может оказаться плодотворным.

На рис. 5.3–5.6 приведены экспериментальные кинетические кривые спекания зависимости усадки от времени изотермической выдержки для компактов нанопорошков меди (удельная поверх-

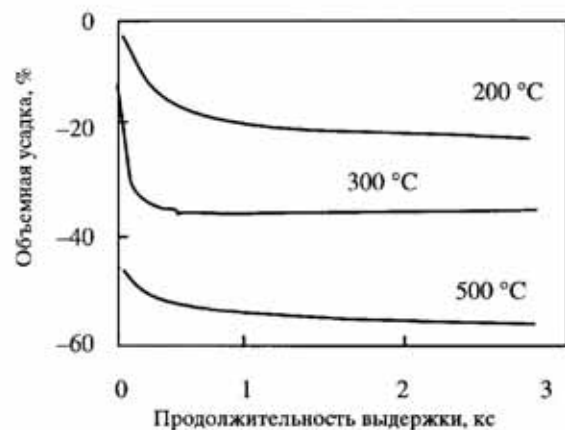


Рис. 5.5. Зависимость объемной усадки от времени изотермической выдержки в водороде компактов из нанопорошка никеля при различных температурах

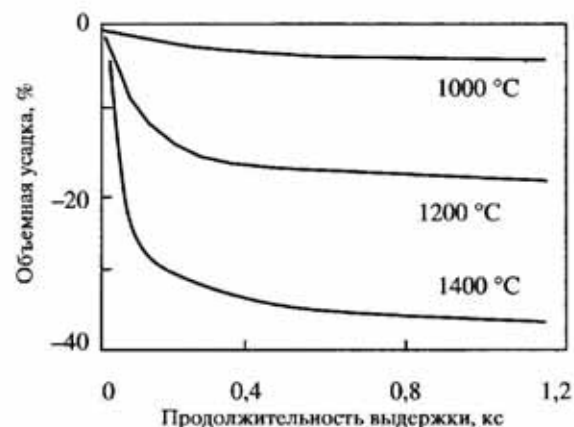


Рис. 5.6. Зависимость объемной усадки от времени изотермической выдержки в водороде компактов из нанопорошка вольфрама при различных температурах

ность $5,1 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанный средний радиус частиц около 50 нм [5, 6]), никеля (средний радиус частиц около 35 нм [7]) и вольфрама (удельная поверхность $3,3 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанный средний радиус частиц около 50 нм [8]). На кривых спекания наблюдается несколько участков, соответствующих различным стадиям спекания.

Рассмотрим более подробно спекание компактов из нанопорошков меди. На рис. 5.7 приведены расчетные зависимости параметра $\ln \ln(V_{\text{н}}/V(t))$ от $\ln t$ при спекании компактов из нанопорошков меди по экспериментальным данным [6] для спекания компактов с относительной плотностью $\rho_{\text{н}} = 30\%$ из неокислен-

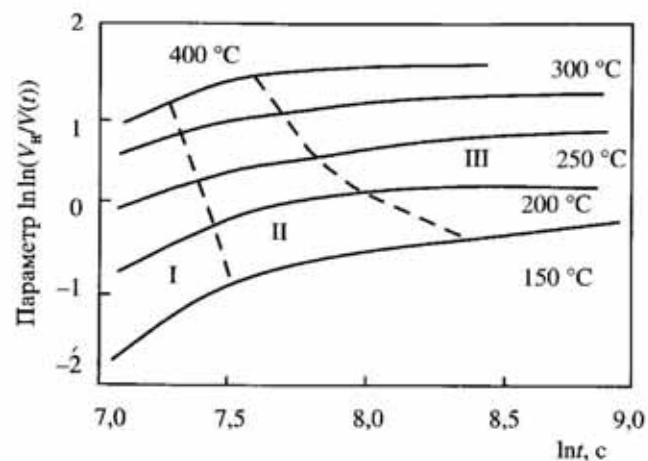


Рис. 5.7. Зависимость параметра $\ln \ln(V_{\text{н}}/V(t))$ от $\ln t$ при изотермическом спекании в водороде компактов из нанопорошка меди при различных температурах I–III – стадии спекания

ных нанопорошков меди с удельной поверхностью $5,1 \text{ м}^2/\text{г}$ в водороде в интервале температур $150\text{--}400 \text{ °C}$. Здесь параметр $\ln \ln(V_{\text{н}}/V(t))$ определяли по формуле (5.10), а время t есть продолжительность спекания, включающее время нагрева до изотермической выдержки (20 мин). Как видно из рис. 5.7, кривые хорошо линейризуются и в общем случае состоят из нескольких участков с различными углами наклона. Полученные значения показателя степени n представлены в табл. 5.3. Можно выделить три стадии процесса спекания, характеризующихся различными значениями n , равными $1,2 \pm 0,2$; $0,45 \pm 0,05$ и $0,17 \pm 0,03$ для первой, второй и третьей стадий спекания соответственно (табл. 5.3). Продолжительность стадий с ростом температуры сокращается.

Анализ экспериментальных кривых зависимости усадки от времени показывает, что наиболее интенсивно процесс спекания протекает на первой стадии. При этом рост частиц порошка заканчивается одновременно с окончанием усадки [7, 9]. Поскольку активная стадия спекания длится около 5 мин, то вклад диффузии в процесс укрупнения частиц незначителен. Также методом позитронно-аннигиляционного анализа было показано, что спекание нанопорошков никеля с размером частиц 15 нм сопровождается кинетическим эффектом повышения концентрации вакансий вплоть до 10^{-4} [10], что соответствует параметрам перегретого расплава. Это позволяет предположить возможность жидкоподобного объединения (коагуляции или коалесценции) твердых наночастиц в более крупные частицы.

Таблица 5.3. Термоактивационные параметры спекания нанопорошков меди

Стадия спекания	Водород			Вакуум		
	n	Q , кДж/моль	K_0	n	Q , кДж/моль	K_0
I	$1,2 \pm 0,2$	20 ± 5	$7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \pm 0,5$	55 ± 10	$1 \cdot 10^1$
II	$0,45 \pm 0,05$	47 ± 6	$4 \cdot 10^1$	$0,7 \pm 0,3$	150 ± 30	$4 \cdot 10^8$
III	$0,17 \pm 0,03$	117 ± 16	$3 \cdot 10^9$	$0,4 \pm 0,1$	240 ± 30	$7 \cdot 10^{15}$

Коалесценция есть жидкоподобное объединение твердых контактирующих частиц за счет выделения избытка поверхностной энергии, аналогично слиянию двух жидких капель. С повышением температуры скорость коалесценции возрастает. Жидкоподобная коалесценция характерна для частиц размером 3–10 нм [11]. Кинетические исследования закономерности коалесценции частиц золота (диаметром 5–25 нм) в электролитах при комнатной температуре показали, что с течением времени коалесценция замедляется и практически прекращается через несколько минут, когда размер частиц достигает примерно 100 нм [12]. Явления жидкоподобной коалесценции частиц наблюдали для нанопорошков золота и серебра с размером частиц 20 нм при 25 и 60 °С соответственно [13].

На рис. 5.8 представлен график зависимости параметра $\ln \ln(V_w/V(t))$ от обратной температуры для трех стадий (при $\ln t$ равном 7,2 и 7,52 для первой и второй стадий соответственно) спекания компактов из нанопорошка меди в водороде. В связи с уменьшением продолжительности третьей стадии спекания и смещением ее в сторону меньших времен изотермической выдержки зависимость параметра $\ln \ln(V_w/V(t))$ от обратной температуры для этой стадии была построена для температурных интервалов 150–200 °С, 200–250 °С, 250–300 °С и 300–400 °С при различных $\ln t$, равных 8,64; 8,40; 7,90 и 7,50 соответственно.

Энергию активации спекания Q определяли по тангенсу угла наклона кривой зависимости $\ln \ln(V_w/V(t))$ от T^{-1} с учетом полученных значений n , указанных выше. Полученные значения энергии активации спекания нанопорошков меди в водороде представлены в табл. 5.3. Для всех трех стадий спекания энергия активации спекания Q не зависит от температуры и равна 20 ± 5 кДж/моль, 47 ± 6 кДж/моль и 117 ± 16 кДж/моль соответственно для первой, второй и третьей стадий спекания. Анализ полученных результатов показывает, что энергия активации спекания для второй стадии близка к энергии активации поверхностной самодиффузии меди (66 кДж/моль) [14] и энергии активации самодиффузии на-

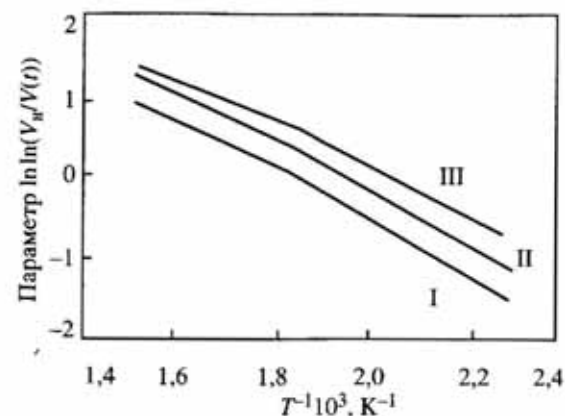


Рис. 5.8. Зависимость параметра $\ln \ln(V_w/V(t))$ от температуры при изотермическом спекании в водороде компактов из нанопорошка меди для трех стадий спекания

I–III – стадии спекания

нокристаллической меди (61,4 кДж/моль) [15]. Такие же низкие значения энергии активации спекания в водороде нанопорошков железа (60 кДж/моль) были получены в работе [16] для второй стадии спекания (табл. 5.4). Энергия активации спекания нанопорошков меди для третьей стадии (117 кДж/моль) практически совпадает с энергией активации зернограничной диффузии меди (120 кДж/моль) [17].

Низкое значение энергии активации спекания для первой стадии (20 ± 5 кДж/моль), по-видимому, обусловлено тем, что на этой стадии спекание протекает по механизмам коагуляции и коалесценции частиц. Экспериментальные исследования спекания нанопорошков меди (средний размер частиц 20 и 70 нм) и никеля (средний размер частиц 15 и 70 нм) в водороде при скорости нагрева 50 град/мин и изотермической выдержке в течение 1 мин в интервале температур 200–300 °С показали низкие значения энергии активации спекания (13–21 кДж/моль) [18].

Линейная усадка по механизму вязкого течения описывается уравнением [19, 20]:

$$y_{\text{лин}} = (3/8)\sigma_{\text{т}}t/\eta r, \quad (5.19)$$

где $\sigma_{\text{т}}$ – поверхностное натяжение, r – радиус частицы, t – время, η – коэффициент вязкости, определяемый по формуле:

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT), \quad (5.20)$$

где η_0 и E – константы, T – температура, R – постоянная Больцмана.

Таблица 5.4. Термоактивационные параметры спекания нанопорошка железа [16]

Стадия спекания	Водород		Вакуум	
	n	Q , кДж/моль	n	Q , кДж/моль
II	$0,5 \pm 0,2$	60 ± 6	$0,5 \pm 0,2$	118 ± 12

Следовательно, показатель степени n для механизма вязкого течения, определяемый по формуле (5.4), равен единице, что совпадает с полученными экспериментальными значениями n для первой стадии спекания.

Энергия активации спекания для механизма вязкого течения, определяемая по формуле (5.5), равна энергии активации вязкого течения E . Значения энергии активации вязкого течения E для меди и никеля равны 30,5 и 50,2 кДж/моль соответственно (табл. 5.5 [4]). Полученные экспериментальные значения энергии активации спекания нанопорошков меди и никеля близки к величине энергии активации вязкого течения. Таким образом, можно сделать вывод о том, что первая стадия спекания нанопорошков определяется механизмом вязкого течения.

Аналогичным образом было исследовано спекание порошков меди в вакууме. На рис. 5.9 приведены расчетные зависимости параметра $\ln \ln(V_{II}/V(t))$ от $\ln t$ при спекании нанопорошков меди по экспериментальным данным [6] для спекания компактов с относительной плотностью $\rho_n = 30\%$ из неокисленных нанопорошков меди с удельной поверхностью $5,1 \text{ м}^2/\text{г}$ в вакууме в интервале температур 250–400 °С. Здесь параметр $\ln \ln(V_{II}/V(t))$ определяли по формуле (10), а время t есть продолжительность спекания, включающее время нагрева до изотермической выдержки (20 мин). Как видно из рис. 5.9, кривые хорошо линейризуются и состоят из трех участков с различными углами наклона. Полученные значения показателя степени n представлены в табл. 5.3. Можно выделить три стадии процесса спекания, характеризующихся различными значениями n , равными $2,0 \pm 0,5$, $0,7 \pm 0,3$ и $0,4 \pm 0,1$ для первой, второй и третьей стадий спекания соответственно (см. табл. 5.3). Продолжительность стадий с ростом температуры сокращается.

Таблица 5.5. Энергия активации вязкого течения E металлов, кДж/моль [4]

Материал	Cu	Fe	Ni
E , кДж/моль	30,5	41,4	50,2

Энергию активации спекания Q определяли по тангенсу угла наклона

кривой зависимости $\ln \ln(V_{II}/V(t))$ от T^{-1} (рис. 5.10) с учетом полученных значений n , указанных выше. Полученные значения энергии активации спекания нанопорошков меди в вакууме представлены в табл. 5.3.

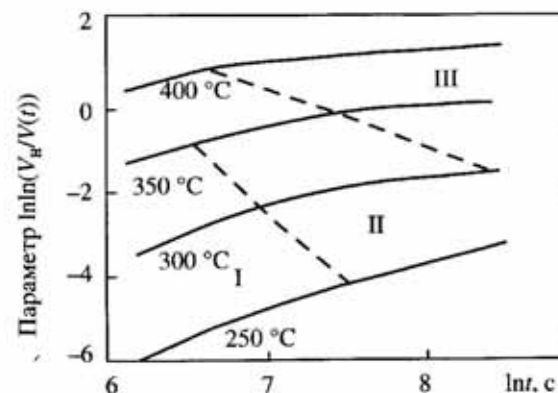


Рис. 5.9. Зависимость параметра $\ln \ln(V_{II}/V(t))$ от $\ln t$ при изотермическом спекании в вакууме компактов из нанопорошка меди при различных температурах по данным [6]

I–III – стадии спекания

Спекание нанопорошков в вакууме характеризуется более высокими значениями энергии активации спекания, чем в восстановительной среде (водороде). По-видимому, сказывается влияние оксидов образующихся на поверхности частиц. Сравним энергию активации спекания нанопорошков с энергией активации элементов в оксиды (табл. 5.6 [21]). На второй стадии спекания нанопорошка меди энергия активации спекания (150 кДж/моль) равна энергии активации диффузии меди в оксид меди (151,1 кДж/моль). На второй стадии энергия активации спекания в вакууме нанопорошка железа равна 118 кДж/моль [16]; полученное значение близко к энергии активации диффузии атомов железа в оксид железа – вюстит

Рис. 5.10: A graph showing the dependence of the parameter ln ln(V_II/V(t)) on the inverse temperature T^-1 * 10^3, K^-1 for the isothermal sintering of copper nanopowder compact in vacuum. The y-axis ranges from -6 to 2, and the x-axis ranges from 1,4 to 2. Three distinct linear regions (I, II, III) are visible, with the slope increasing as the inverse temperature increases (i.e., as temperature decreases).

Рис. 5.10. Зависимость параметра $\ln \ln(V_{II}/V(t))$ от температуры при изотермическом спекании в вакууме компактов из нанопорошка меди для трех стадий спекания

I–III – стадии спекания

Таблица 5.6. Энергии активации диффузии элементов в оксиды [21]

Оксид	Диффундирующий элемент	Q , кДж/моль	Механизм диффузии
FeO	Fe	126,4	–
Fe ₃ O ₄	Fe	151,6	Диффузия по границам зерен
		225,7	Диффузия по объему
Cu ₂ O	Cu	151,1	Диффузия по объему

FeO [21]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что спекание нанопорошка в вакууме на второй стадии определяется диффузией атомов металла-основы через оксидную пленку на поверхности частиц.

5.2. Механизмы спекания нанопорошков

На рис. 5.11 представлены механизмы спекания – пути, по которым происходит перенос вещества к перешейку между частицами.

При выводе уравнений спекания решается диффузионное уравнение [19, 22]:

$$D_v S \text{grad} C = dV/dt, \quad (5.21)$$

где D_v – коэффициент диффузии вакансий, $\text{grad} C$ – градиент концентрации вакансий C между их источником и стоком, S – площадь, через которую осуществляется диффузионный поток, dV/dt – скорость роста объема перешейка, t – время спекания. Однако эти уравнения были выведены при определенных допущениях: $a^{-1} \ll x^{-1} \ll \rho^{-1}$ (здесь a – радиус частицы, x – радиус перешейка, ρ – радиус поры), поэтому при расчете градиента концентрации вакансий членами x^{-1} и a^{-1} пренебрегают, а учитывают только член, пропорциональный ρ^{-1} . Это приближение верно для больших частиц (больше 1 мкм) и малых размерах перешейка. Однако в случае спекания наночастиц размер пор может быть сравним с размером частиц. Например, в компактах из нанопорошка ZrO₂ со средним размером частиц 6 нм средний размер пор был также 6 нм [23]. Поэтому необходимо вывести эти уравнения в допущениях, приемлемых для нанопорошков. В работе [24] для диффузионных механизмов роста перешейка при спекании сферических частиц получены

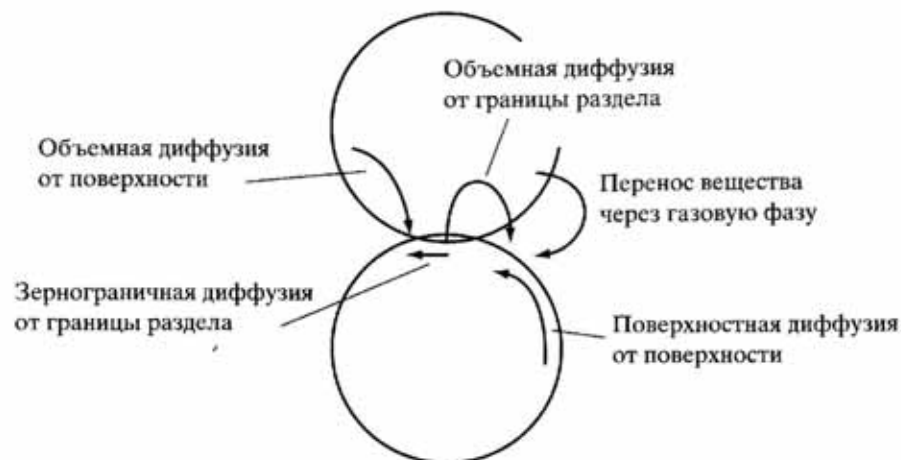


Рис. 5.11. Механизмы спекания

уравнения спекания и аналитические выражения для показателя степени n в законе $x \sim t^n$, где x – радиус перешейка, t – время спекания. Показано, что n не константа, а зависит от степени спекания и исходной плотности компакта.

Объемная диффузия от поверхности

В случае переноса вещества к перешейку между частицами по механизму объемной диффузии от поверхности частиц, если площадь, через которую осуществляется диффузионный поток, равна внешней поверхности перешейка S , то прирост объема перешейка определяется выражением:

$$dV = S dx. \quad (5.22)$$

Градиент концентрации вакансий для данного механизма массопереноса равен:

$$\text{grad} C \cong \Delta C / \rho, \quad (5.23)$$

где

$$\Delta C = C_0(2a^{-1} + \rho^{-1} - x^{-1})(\sigma\Omega/kT), \quad (5.24)$$

где C_0 – равновесная концентрация вакансий вблизи плоской поверхности, σ – поверхностная энергия, Ω – объем вакансии (атомный объем), T – температура спекания, k – постоянная Больцмана. Тогда из общего уравнения (5.21) с учетом (5.22–5.24), поскольку перенос массы к перешейку осуществляется из объема

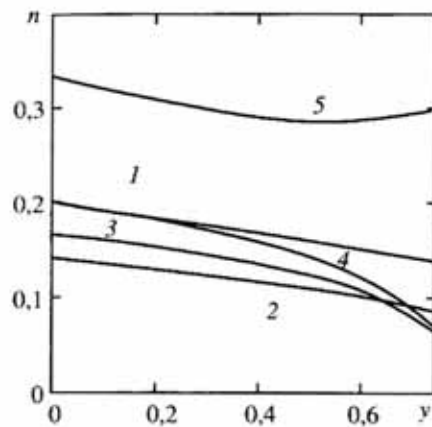


Рис. 5.12. Зависимость показателя степени n от параметра $u = x/a$ (где x – радиус перешейка, a – исходный радиус частицы) для различных механизмов спекания: объемная диффузия от поверхности частицы (1), поверхностная диффузия от поверхности частицы (2), зернограничная диффузия от границы раздела между частицами (3), объемная диффузия от границы раздела между частицами (4), перенос вещества через газовую фазу (5)

где $f_1(y) = y^4(2 - 5y + 5y^2 - 2y^3)^{-1}$. При допущениях ($a^{-1} \ll x^{-1} \ll \rho^{-1}$ и $\rho \cong x^2/2a$), принятых в ранних работах [20, 26], уравнение (5.26) примет вид:

$$x^4 dx = 8D_{об} a^2 (\sigma \Omega / kT) dt. \quad (5.28)$$

Полученное уравнение (5.28) совпадает с уравнением спекания, представленным в работах [25, 26]. Следует отметить, что в работе [20] получено неверное значение коэффициента в уравнении (5.28).

Определим зависимость от степени спекания показателя степени $n = d \ln x / d \ln t$. Очевидно, что:

$$n = \frac{\int_{y_0}^y f_1(z) dz}{y f_1(y)}, \quad (5.29)$$

где z – переменная интегрирования. Из уравнения (5.28) получаем, что показатель степени n , определяемый по формуле (5.29), не зависит от u и равен $1/5 = 0,2$, что совпадает с резуль-

двух частиц, получаем:

$$\rho(2a^{-1} + \rho^{-1} - x^{-1})^{-1} dx = 2D_{об} (\sigma \Omega / kT) dt, \quad (5.25)$$

где $D_{об}$ – коэффициент объемной диффузии ($D_{об} = C_p D_n$). Поскольку $\rho \cong x^2/2(a - x)$ [6], то из уравнения (5.25) получим:

$$ax^4(2a^3 - 5a^2x + 5ax^2 - 2x^3)^{-1} dx = 4D_{об} (\sigma \Omega / kT) dt. \quad (5.26)$$

Введем безразмерную переменную $y = x/a$, которая в случае спекания сферических частиц может изменяться от 0 до 0,74 [25]. В процессе спекания параметр u может меняться от исходного значения y_0 , которое зависит от исходной плотности компакта, до какого-то значения y . Тогда уравнение (5.26) примет вид:

$$f_1(y) dy = 4D_{об} a^{-3} (\sigma \Omega / kT) dt, \quad (5.27)$$

татами [25, 26]. Однако, используя уравнение (5.27), по формуле (5.29) можно рассчитать значения n . Расчетный график зависимости n от u (при $y_0 = 0$) представлен на рис. 5.12 (кривая 1). С ростом u от 0 до 0,74 показатель степени уменьшается от 0,2 до 0,139.

Поверхностная диффузия от поверхности частиц

В случае переноса вещества к перешейку между частицами по механизму поверхностной диффузии от поверхности частиц площадь, через которую осуществляется диффузионный поток, равна [20]:

$$S = 2\pi x \delta_n, \quad (5.30)$$

где δ_n – эффективная толщина поверхностного слоя. Примем, что прирост объема перешейка определяется выражением:

$$dV = 2\pi x \rho dx. \quad (5.31)$$

Градиент концентрации вакансий для данного механизма массопереноса равен:

$$\text{grad} C \cong \Delta C / \rho, \quad (5.32)$$

где ΔC определяется выражением (5.24). Тогда из общего уравнения (5.21) с учетом (5.24, 5.30 – 5.32), поскольку перенос массы к перешейку осуществляется от поверхности двух частиц, получаем:

$$\rho^2(\rho^{-1} - x^{-1} + 2a^{-1})^{-1} dx = 2D_n \delta_n (\sigma \Omega / 2kT) dt, \quad (5.33)$$

где D_n – коэффициент поверхностной диффузии. Поскольку $\rho \cong x^2/2(a - x)$ [26], то из уравнения (5.33) получим:

$$ax^6(2x^4 - 7ax^3 + 10a^2x^2 - 7a^3x + 2a^4)^{-1} dx = 8D_n \delta_n (\sigma \Omega / kT) dt. \quad (5.34)$$

Тогда для безразмерной переменной $y = x/a$ уравнение (5.34) примет вид:

$$f_2(y) dy = 8D_n \delta_n a^{-4} (\sigma \Omega / kT) dt, \quad (5.35)$$

где $f_2(y) = y^6(2y^4 - 7y^3 + 10y^2 - 7y + 2)^{-1}$. При допущениях ($a^{-1} \ll x^{-1} \ll \rho^{-1}$ и $\rho \cong x^2/2a$), принятых в ранних работах [20, 26], уравнение (5.34) примет следующий вид:

$$x^6 dx = 16D_n \delta_n a^3 (\sigma \Omega / kT) dt. \quad (5.36)$$

Полученное уравнение (5.36) совпадает с уравнением для данного механизма спекания, представленного в работах [25, 26]. Следует отметить, что в работе [20] принято, что $dV = 2\pi x 2\rho dx$, и, кроме то-

го, получено неверное значение коэффициента в уравнении (5.36), поскольку в нем учтен поток только от одной частицы.

Для данного механизма спекания показатель степени n , определяемый из уравнения (5.36) по формуле (5.29), равен $1/7 = 0,14$, что совпадает с результатами [20, 25, 26]. Однако, аналогичным образом используя уравнения (5.35) по формуле (5.29), можно рассчитать значения n . Расчетный график зависимости показателя степени n от y (при $y_0 = 0$) представлен на рис. 5.12 (кривая 2). С ростом y от 0 до 0,74 показатель степени уменьшается от 0,14 до 0,086.

Зернограничная диффузия от границы раздела

Примем, что в случае переноса вещества к перешейку по механизму зернограничной диффузии от границы раздела между частицами прирост объема перешейка определяется выражением (5.31), а площадь, через которую осуществляется диффузионный поток, равна [27]:

$$S = 2\pi x \delta_{\text{гп}}, \quad (5.37)$$

где $\delta_{\text{гп}}$ – эффективная толщина границы зерна. Градиент концентрации вакансий для данного механизма массопереноса равен:

$$\text{grad}C \cong \Delta C/x, \quad (5.38)$$

где

$$\Delta C = C_0(\rho^{-1} - x^{-1})(\sigma\Omega/kT). \quad (5.39)$$

Тогда из общего уравнения (5.21) с учетом (5.31, 5.37 – 5.39) получаем:

$$x\rho(\rho^{-1} - x^{-1})^{-1}dx = D_{\text{гп}}\delta_{\text{гп}}(\sigma\Omega/kT)dt, \quad (5.40)$$

где $D_{\text{гп}}$ – коэффициент зернограничной диффузии. Поскольку $\rho \cong x^2/4(a - x)$ [26], то из уравнения (5.40) получим:

$$x^5(5x^2 - 9ax + 4a^2)^{-1}dx = 4D_{\text{гп}}\delta_{\text{гп}}(\sigma\Omega/kT)dt. \quad (5.41)$$

Для безразмерной переменной $y = x/a$ уравнение (5.41) примет вид:

$$f_3(y)dy = 4D_{\text{гп}}\delta_{\text{гп}}a^{-4}(\sigma\Omega/kT)dt, \quad (5.42)$$

где $f_3(y) = y^5(5y^2 - 9y + 4)^{-1}$. При допущениях ($x^{-1} \cong \rho^{-1}$ и $\rho \cong x^2/4a$), принятых в работе [27], уравнение (5.41) примет вид:

$$x^5dx = 16D_{\text{гп}}\delta_{\text{гп}}a^2(\sigma\Omega/kT)dt. \quad (5.43)$$

Полученное уравнение (5.43) совпадает с уравнением для данно-

го механизма спекания, представленного в работах [25, 27]. Следует отметить, что в [26] представлено неверное выражение для данного механизма спекания. Тогда показатель степени n , определяемый из уравнения (5.43) по формуле (5.29), равен $1/6 = 0,17$, что совпадает с результатами [20, 25–27]. Однако, используя уравнение (5.42), по формуле (5.29) можно рассчитать значения n . Расчетный график зависимости n от y (при $y_0 = 0$) представлен на рис. 5.12 (кривая 3). С ростом y от 0 до 0,74 показатель степени уменьшается от 0,17 до 0,065.

Объемная диффузия от границы раздела

Примем, что в случае переноса вещества к перешейку по механизму объемной диффузии от границы раздела между частицами прирост объема перешейка определяется выражением (5.31), а площадь, через которую осуществляется диффузионный поток, равна [26]:

$$S = \pi x^2. \quad (5.44)$$

Градиент концентрации вакансий определяется выражением (5.38) [28], а ΔC определяется выражением (5.39). Следует отметить, что в [29] ошибочно принято, что для данного механизма спекания $\text{grad}C \cong \Delta C/\rho$.

Тогда из общего уравнения (5.21) с учетом (5.31, 5.38, 5.39 и 5.44), поскольку перенос массы к перешейку осуществляется через объем двух частиц, получаем:

$$\rho(\rho^{-1} - x^{-1})^{-1}dx = D_{\text{об}}(\sigma\Omega/kT)dt. \quad (5.45)$$

Поскольку $\rho \cong x^2/4(a - x)$ [26], то из уравнения (5.45) получим:

$$x^4(5x^2 - 9ax + 4a^2)^{-1}dx = 4D_{\text{об}}(\sigma\Omega/kT)dt. \quad (5.46)$$

Для безразмерной переменной $y = x/a$ уравнение (5.46) примет вид:

$$f_4(y)dy = 4D_{\text{об}}a^{-3}(\sigma\Omega/kT)dt, \quad (5.47)$$

где $f_4(y) = y^4(5y^2 - 9y + 4)^{-1}$. При допущениях $x^{-1} \ll \rho^{-1}$ и $\rho \cong x^2/4a$ [26] уравнение (5.47) примет вид:

$$x^4dx = 16D_{\text{об}}a^2(\sigma\Omega/kT)dt. \quad (5.48)$$

Полученное уравнение (5.48) совпадает с уравнением для данного механизма спекания, представленного в работах [20, 25, 26]. Тогда показатель степени n , определяемый из уравнения (5.48) по формуле (5.29), равен $1/5 = 0,2$, что совпадает с результатами [18,

23, 24]. Однако, используя уравнение (5.47) по формуле (5.29), можно рассчитать значения n . Расчетный график зависимости n от y (при $y_0 = 0$) представлен на рис. 5.12 (кривая 4). С ростом y от 0 до 0,74 показатель степени уменьшается от 0,2 до 0,071.

Перенос вещества через газовую фазу

Рассмотрим два предельных случая [20, 30], когда перенос вещества в область контактного перешейка определяется механизмом диффузии через газовую фазу.

а) Первый случай: длина свободного пробега молекул вещества припекающихся частиц (λ) значительно превышает линейный размер области конденсации, т.е. $\lambda \gg \rho$ (малые давления инертного газа). В этом случае равновесное давление пара над перешейком ($P_{пер}$) и над частицей (P_v) определяются уравнением Кельвина [30]:

$$\ln(P_{пер}/P_v) = (\sigma\Omega/kT)(x^{-1} - \rho^{-1}), \quad (5.49)$$

$$\ln(P_v/P_v) = (\sigma\Omega/kT)2a^{-1}, \quad (5.50)$$

где P_v – равновесное парциальное давление пара вещества припекающихся частиц над плоской поверхностью. Если $P_v - P_{пер} = P_v - P_v = \Delta P$ мало, то:

$$\Delta P = 0,5P_v(\sigma\Omega/kT)(2a^{-1} + \rho^{-1} - x^{-1}). \quad (5.51)$$

Поток вещества при конденсации определяется уравнением Ленгмюра [30]:

$$J = \Delta P(M/2\pi kT)^{1/2}, \quad (5.52)$$

где M – атомная масса вещества спекающихся частиц. Поскольку скорость конденсации материала равна скорости роста объема перешейка, то

$$(2J/d_v)S = dV/dt, \quad (5.53)$$

где d_v – плотность вещества спекающихся частиц в конденсированной (твердой) фазе, S – площадь поверхности перешейка. Тогда из уравнений (5.51–5.53) получаем:

$$(2a^{-1} + \rho^{-1} - x^{-1})^{-1} dx = P_v(\Omega/2\pi d_v kT)^{1/2} (\sigma\Omega/kT) dt. \quad (5.54)$$

Поскольку $\rho \cong x^2/2(a-x)$ [26], то из уравнения (5.54) получим:

$$ax^2(2x^2 - 3ax + 2a^2)^{-1} dx = P_v(\Omega/2\pi d_v kT)^{1/2} (\sigma\Omega/kT) dt. \quad (5.55)$$

Для безразмерной переменной $y = x/a$ уравнение (5.55) примет вид:

$$f_5(y) dy = P_v a^{-2} (\Omega/2\pi d_v kT)^{1/2} (\sigma\Omega/kT) dt, \quad (5.56)$$

где $f_5(y) = y^2(2 - 3y + 2y^2)^{-1}$. При допущении ($x \ll a$), принятом в ранних работах [20, 30], уравнение (5.55) примет вид:

$$x^2 dx = (2\Omega/\pi d_v kT)^{1/2} P_v a (\sigma\Omega/kT) dt. \quad (5.57)$$

Полученное уравнение (5.57) совпадает с уравнением для данного механизма спекания, представленного в работах [20, 30]. Показатель степени n , определяемый из уравнения (5.56) по формуле (5.29), равен $1/3 = 0,33$, что совпадает с результатами [20, 30]. Однако, используя уравнение (5.56) по формуле (5.29), можно рассчитать значения n . Расчетный график зависимости n от y (при $y_0 = 0$) представлен на рис. 5.12 (кривая 5). С ростом y от 0 до 0,74 показатель степени уменьшается от 0,33 до 0,30 (изменяется незначительно).

б) Второй случай: $\lambda \ll \rho$ (большие давления инертного газа). В этом случае:

$$(dx)/(dt) = D_r \Omega \text{grad} N, \quad (5.58)$$

где D_r – коэффициент диффузии в газовой фазе, N – число частиц в единице объема.

$$\text{grad} N = (\text{grad} P)/kT \cong \Delta P/(\rho kT), \quad (5.59)$$

где

$$\Delta P = P_v(2a^{-1} + \rho^{-1} - x^{-1})(\sigma\Omega/kT), \quad (5.60)$$

Тогда из уравнений (5.58–5.60), поскольку $\rho \cong x^2/2(a-x)$ [26], получаем:

$$ax^4(2a^3 - 5a^2x + 5ax^2 - 2x^3)^{-1} dx = 2P_v D_r \sigma \Omega^2 dt / (kT)^2. \quad (5.61)$$

При допущениях ($a^{-1} \ll x^{-1} \ll \rho^{-1}$ и $\rho \cong x^2/2a$), принятых в ранних работах [30], уравнение (5.61) примет вид:

$$x^4 dx = 4P_v D_r a^2 \sigma (\Omega/kT)^2 dt. \quad (5.62)$$

Показатель степени n , определяемый из уравнения (5.62) по формуле (5.29), равен $1/5 = 0,2$, что совпадает с результатами [20, 30]. Для безразмерной переменной $y = x/a$ уравнение (5.58) примет вид:

$$f_6(y) dy = 2P_v D_r \sigma (\Omega/kT)^2 a^{-3} dt, \quad (5.63)$$

где $f_6(y) = y^4(2 - 5y + 5y^2 - 2y^3)^{-1}$ (совпадает с функцией $f_1(y)$ для механизма объемной диффузии от поверхности). Поскольку функция $f_6(y)$ совпадает с функцией $f_1(y)$, то и расчетный график зависимости показателя степени n от y совпадает с графиком, представленным на рис. 5.12 (кривая 1).

5.3. Основные закономерности спекания в присутствии жидкой фазы

Термодинамическим условием жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при удовлетворительном смачивании твердых частиц жидкостью обусловлена, во-первых, стягиванием и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и, во-вторых, переносом материала твердых частиц через жидкую фазу. Наибольшая часть уплотнения достигается в процессе стягивания и перегруппировки твердых частиц [31–33].

При жидкофазном спекании систем со взаимодействующими компонентами эффективное уплотнение достигается при меньших количествах жидкой фазы вследствие дополнительной, но более медленной усадки за счет перекристаллизации через жидкую фазу и диспергирование крупных частиц при проникновении расплава по границе зерен, подстройки их формы и коалесценции частиц за счет растворения и осаждения.

На стадии перегруппировки частиц твердой фазы при избытке жидкой фазы скорость линейной усадки $\dot{Y}_{\text{лин}}$ можно представить в виде [34]:

$$\dot{Y}_{\text{лин}} = -\frac{8 \eta_{\text{ж}}}{3 \eta_{\text{т}} t},$$

где $\eta_{\text{ж}}$ и $\eta_{\text{т}}$ – соответственно вязкость жидкой и твердой фаз, t – продолжительность спекания. Кинетика уплотнения на этапе перегруппировки частиц твердой фазы описывается зависимостью [20]:

$$Y_{\text{об}} \propto t^k,$$

где $k > 1$.

В системе взаимодействующих компонентов составляющая усадки при жидкофазном спекании, обусловленная коалесценцией твердых частиц по механизму растворения–осаждения, описывается зависимостью [20]:

$$Y_{\text{об}} \propto t^{1/3}.$$

Объемная усадка возрастает при уменьшении радиуса частиц твердой фазы R_0 :

$$Y_{\text{об}} \propto R_0^{-4/3}.$$

Значительное влияние на окончательное уплотнение при жидкофазном спекании систем со взаимодействующими компонентами имеет процесс аккомодации формы сближающихся твердых частиц. Это особенно важно при малых количествах жидкой фазы.

Если легкоплавкая составляющая хорошо растворяется в твердой фазе или образует интерметаллиды, растворимость твердой фазы в жидкой фазе мала, перегруппировка частиц на первой стадии жидкофазного спекания отсутствует, а твердофазная усадка ничтожно мала, то происходит объемный рост прессовок с увеличением их пористости согласно выражению [20]:

$$P = P_0 + c(1 - P_0),$$

где c – объемная доля легкоплавкого компонента. Это выражение справедливо при небольших значениях исходной пористости P_0 и количествах жидкой фазы до 40–50%.

Если же растворимость жидкой фазы в твердой фазе мала, то твердая фаза хорошо растворяется в расплаве, а усадка происходит только за счет растворения твердой фазы в жидкой. Тогда аналитическая зависимость, связывающая начальную P_0 и конечную пористость P , имеет вид [35]:

$$P = P_0 - \frac{c \cdot c_{\text{ж}}}{1 - c - c_{\text{ж}}}(1 - P_0),$$

где c – объемная доля легкоплавкого компонента в прессовке, $c_{\text{ж}}$ – объемная доля твердой фазы, перешедшей при растворении в жидкую фазу.

5.4. Начальная стадия спекания нанопорошков

Спекание нанопорошков приводит к уменьшению удельной поверхности S , поэтому для определения температуры начала спекания порошков $T_{\text{нс}}$ используют зависимость S от температуры отжига [36, 37]. За последние годы накоплен значительный объем экспериментальных данных для температуры $T_{\text{нс}}$ нанопорошков металлов, оксидов, нитридов, карбидов и карбонитридов (рис. 5.13) [37–39]. Показано, что с уменьшением среднего размера частиц порошка d температура начала спекания падает, причем $\ln T_{\text{нс}} \sim d^{-1}$. Кроме того, в восстановительной среде $T_{\text{нс}}$ ниже, чем в инертной. Например, для порошка вольфрама с $S = 10 \text{ м}^2/\text{г}$

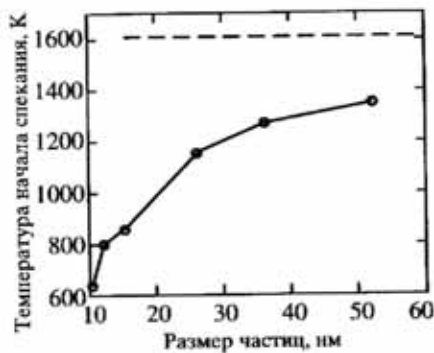


Рис. 5.13. Зависимость температуры начала спекания от размера частиц нитрида титана

Пунктирная линия (1660 К) соответствует температуре начала спекания частиц размером около 100 нм

Рассмотрим процесс спекания в системе из N сферических наночастиц диаметром d . Удельная поверхность такого порошка $S_1 = \pi d^2/m$, где m — масса одной частицы. Термодинамические параметры малых частиц подвержены флуктуациям, поэтому даже незначительное повышение температуры может привести к флуктуационному плавлению некоторых частиц порошка [41].

Предположим, что в результате плавления частицы диаметром d происходит ее объединение вследствие коагуляции или коалесценции с L ближайшими соседями. Обозначим через z долю исходных частиц, расплавившихся и явившихся центрами образования новых частиц; z зависит от температуры T . Тогда доля исходных частиц, вошедших в состав вновь образовавшихся частиц, будет равна $(L + 1)z$, а доля оставшихся в исходном состоянии частиц с размером d составит:

$$n = 1 - (L + 1)z. \quad (5.64)$$

В результате спекания происходит падение удельной поверхности до

$$S_2 = (\pi d^2 n N + z S^* N) / N m, \quad (5.65)$$

где S^* — площадь поверхности большой частицы, образовавшейся в процессе спекания. Вновь образовавшиеся частицы могут иметь самую разнообразную поверхность и форму, поэтому рассчитать площадь поверхности очень сложно. Сделаем оценку наименьшей и наибольшей величин площади поверхности больших вновь образовавшихся частиц.

температура спекания в вакууме и водороде равна соответственно 1070 и 970 К, а для порошка молибдена с $S = 15 \text{ м}^2/\text{г}$ температура спекания равна соответственно 1020 и 870 К [39].

Для диффузионных механизмов спекания [20] соотношение между $T_{\text{ис}}$ и d не соответствует экспериментально установленному соотношению. Рассмотрим начальную стадию спекания металлических нанопорошков, обусловленную коагуляцией и коалесценцией частиц, вследствие их термофлуктуационного плавления [40].

Наименьшая величина S^* соответствует спеканию по механизму коалесценции, когда в результате плавления частицы диаметром d происходит ее слияние с L ближайшими соседями в одну сферическую частицу диаметром D . Объем образовавшейся частицы диаметром D равен сумме объемов $(L + 1)$ частиц диаметром d , из которых она образовалась, а диаметры частиц связаны соотношением:

$$D = d(L + 1)^{1/3}. \quad (5.66)$$

Тогда из (5.64)–(5.66) получаем:

$$S_2 = \{1 + z(L + 1)^{2/3}[1 - (L + 1)^{1/3}]\} S_1. \quad (5.67)$$

Верхняя оценка величины S^* соответствует спеканию по механизму коагуляции, когда в результате плавления частицы диаметром d происходит ее растекание по поверхности соседних L частиц, в результате чего большая частица представляет собой конгломерат из L сферических частиц диаметром d^* , причем

$$d^* = (1 + 1/L)^{1/3} d. \quad (5.68)$$

Тогда из (5.64), (5.65) и (5.68) получаем, что

$$S_2 = \{1 + z(L + 1)^{2/3}[L^{1/3} - (L + 1)^{1/3}]\} S_1. \quad (5.69)$$

Определим $T_{\text{ис}}$ как температуру, при которой падение удельной площади поверхности порошка фиксируется аппаратурой. На практике чувствительность этой аппаратуры не превышает 3%, а стандартная аппаратура имеет чувствительность 5–8%. Следовательно, при $T = T_{\text{ис}}$

$$(S_1 - S_2) / S_1 = A, \quad (5.70)$$

где A — коэффициент чувствительности аппаратуры. Коэффициент A принимает значения от 0,03 до 0,08. Тогда из (5.67), (5.69) и (5.70) следует, что для первого варианта (механизма коалесценции)

$$z = z_1 = A[(L + 1) - (L + 1)^{2/3}]^{-1}, \quad (5.71)$$

а из (5.69) и (5.70) следует, что для второго варианта

$$z = z_2 = A[(L + 1) - L^{1/3}(L + 1)^{2/3}]^{-1}. \quad (5.72)$$

В табл. 5.7 приведены значения доли расплавившихся частиц z_1 — для первого варианта и z_2 — для второго варианта, рассчитанные по формулам (5.71) и (5.72) для различных L при $A = 0,03$.

Из табл. 5.7 видно, что доля флуктуационно расплавившихся частиц от общего числа частиц при температуре начала спекания составляет от 0,5% до 9%.

Таблица 5.7. Расчетные значения доли расплавившихся частиц

L	1	2	3	4	5
$z_1 \cdot 10^3$	72,6	32,7	20,4	14,4	11,1
$z_2 \cdot 10^3$	72,6	79,2	81,9	83,4	84,6

L	6	7	8	9	10
$z_1 \cdot 10^3$	8,97	7,50	6,40	5,60	5,00
$z_2 \cdot 10^3$	85,6	86,1	86,6	86,9	87,2

Для аппроксимации зависимости доли флуктуационно расплавившихся частиц z от температуры порошка T используем тот факт, что частица, состоящая из B атомов, обладает при температуре T в среднем тепловой энергией

$$E \approx BkT, \quad (5.73)$$

где k – постоянная Больцмана. При температуре плавления $T_{пл}$ тепловая энергия частицы равна:

$$E_{пл} \approx BkT_{пл}. \quad (5.74)$$

Вероятность флуктуационного изменения тепловой энергии частицы W подчиняется распределению Гиббса и равна:

$$W = \alpha \exp(-E^*/E), \quad (5.75)$$

где $E = BkT$ – тепловая энергия, соответствующая средней температуре порошка T ; $E^* = BkT^*$ – тепловая энергия, соответствующая состоянию, когда температура частицы за счет температурной флуктуации равна T^* ; α – коэффициент пропорциональности.

Частица, имеющая тепловую энергию E , расплавится, если ей передать энергию ΔE :

$$\Delta E = E_{пл} - E + Q, \quad (5.76)$$

где Q – количество теплоты, которое необходимо сообщить частице, находящейся при температуре плавления, для того чтобы она расплавилась. Поэтому вероятность того, что произойдет флуктуационное плавление частицы, имеющей тепловую энергию E , определяется выражением:

$$W = \alpha \exp[-(E_{пл} + Q)/E]. \quad (5.77)$$

Соответственно и доля флуктуационно расплавившихся частиц z , имеющих тепловую энергию E , определяется выраже-

нием:

$$z = \alpha_1 \exp(-(E_{пл} + Q)/E), \quad (5.78)$$

где α_1 – константа. Учитывая формулы (5.73) и (5.74), выражение (5.78) примет вид:

$$z = \alpha_1 \exp[-(T_{пл}/T) - (Q/BkT)]. \quad (5.79)$$

Поскольку все N частицы системы расплавятся только при $T = T_{пл}$, то из (5.79) следует:

$$1 = \alpha_1 \exp[-1 - (Q/BkT_{пл})], \quad (5.80)$$

откуда находим, что коэффициент α_1 равен:

$$\alpha_1 = \exp[1 + (Q/BkT_{пл})] \quad (5.81)$$

и формула (5.79) с учетом (5.81) примет вид:

$$z = \exp\{[1 - (T_{пл}/T)] [1 + (Q/BkT_{пл})]\}. \quad (5.82)$$

Из (5.82) получаем соотношение:

$$T_{пл}/T = 1 - (\ln z) / [1 + (Q/BkT_{пл})]. \quad (5.83)$$

Особенности плавления наночастиц обусловлены наличием большого количества атомов на поверхности частицы. Если рассмотреть частицу в виде сферы, состоящей из двух частей – поверхностного слоя и внутреннего ядра, – то каждой из частей можно приписать характерную эйнштейновскую частоту и среднеквадратичное смещение атомов: $\langle \omega_E \rangle_s$ и $\langle x^2 \rangle_s$ – для поверхности, $\langle \omega_E \rangle_i$ и $\langle x^2 \rangle_i$ – для внутреннего ядра [41]. В этом случае

$$\langle x^2 \rangle_s = \frac{\hbar}{2m_a(\omega_E)_s} \operatorname{cth} \left[\frac{\hbar(\omega_E)_s}{2kT} \right]$$

и

$$\langle x^2 \rangle_i = \frac{\hbar}{2m_a(\omega_E)_i} \operatorname{cth} \left[\frac{\hbar(\omega_E)_i}{2kT} \right],$$

где m_a – масса атома. Согласно критерию Линдемманна, плавление вещества наступает при $\langle x^2 \rangle_m \approx 0,1a^2$ (где a – среднее расстояние между атомами). При этом необходимо учитывать различие в плавлении поверхностного слоя частицы и внутреннего ядра. Известно, что атомы на поверхности частицы слабее связаны с решеткой и, следовательно, среднеквадратичное смещение поверхностных атомов больше, чем атомов ядра. На рис. 5.14 приведены температурные зависимости $\langle x^2 \rangle_s$ (кривая 1) и $\langle x^2 \rangle_i$ (кривая 2). В связи с тем, что кривая 2 лежит ниже кривой 1, при значении

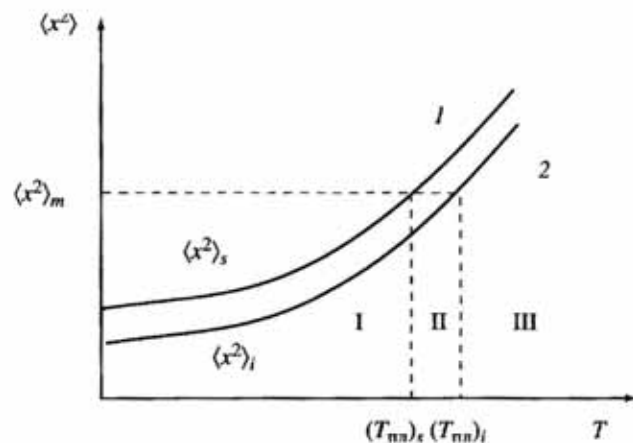


Рис. 5.14. Температурная зависимость $\langle x^2 \rangle$ для атомов, находящихся на поверхности (кривая 1) и внутри частицы (кривая 2)
I–III – стадии спекания

$\langle x^2 \rangle_m$ начинается плавление, температура плавления поверхностных атомов $(T_{пл})_s$ будет меньше температуры плавления внутренних атомов $(T_{пл})_i$. Кроме того, помимо областей, отвечающих твердому и жидкому состоянию системы, появляется некоторая промежуточная область, отвечающая существованию одновременно и твердого и жидкого состояния.

Известно, что на границе с паром (газом) поверхностная энергия кристалла всегда больше поверхностной энергии жидкости, и при плавлении термодинамически выгодно образование на поверхности частицы жидкого слоя и дальнейший рост этого слоя [41]. Состояние кристаллического ядра, окруженного жидкой оболочкой, является неустойчивым. Устойчивыми являются два состояния – полностью жидкой и полностью твердой частицы. В неустойчивом состоянии, когда частица радиуса R содержит кристаллическое ядро радиуса r , окруженное жидкой оболочкой толщиной δ , (где $\delta = R - r$), если радиус r кристаллического ядра меньше некоторого критического r^* ($r < r^*$), то кристаллическое ядро стремится расплавиться, а если $r > r^*$ – кристаллическое ядро стремится занять весь объем частицы. Поэтому, если частице сообщить количество теплоты, необходимое чтобы расплавить ее поверхностный слой толщиной больше δ (где $\delta = R - r$), то частица полностью расплавится. Следовательно, для того чтобы расплавить наночастицу радиуса R , ей необходимо сообщить количество теплоты Q , равное:

$$Q = (4/3)\pi[R^3 - (R - \delta^*)^3]\rho_s\lambda \quad (5.84)$$

или с учетом, что

$$\rho_s = 3m / 4\pi R^3, \quad (5.85)$$

получим:

$$Q = \lambda m [3(\delta^*/R) - 3(\delta^*/R)^2 + (\delta^*/R)^3]. \quad (5.86)$$

Поскольку $\delta \ll R$, то членами, содержащими $(\delta^*/R)^2$ и $(\delta^*/R)^3$, можно пренебречь. Тогда выражение (5.86) примет вид:

$$Q = 3\lambda m \delta^* R^{-1}. \quad (5.87)$$

Подставляя (5.87) в (5.83), при $T = T_{ис}$ получим:

$$T_{пл} / T_{ис} = 1 - (\ln z) / (1 + 3\lambda m_a \delta^* / kT_{пл} R), \quad (5.88)$$

где $m_a = m/B$ – масса одного атома.

Поскольку $(3\lambda m_a \delta^* / kT_{пл} R) \ll 1$, то выражение (5.88) можно упростить и записать следующим образом:

$$T_{пл} / T_{ис} = 1 - (1 - 3\lambda m_a \delta^* / kT_{пл} R)(\ln z). \quad (5.89)$$

Толщина поверхностного слоя δ^* , плавление которого как бы предваряет термодинамически обусловленное плавление малой частицы, приближенно равна [41]:

$$\delta^* \approx (90kT_{пл} / 16\pi\sigma_{тж})^{1/2}. \quad (5.90)$$

Подставляя выражение (5.90) для δ^* в (5.89), получим:

$$T_{пл} / T_{ис} = 1 - [1 - 4\lambda m_a R^{-1} (kT_{пл} \sigma_{тж})^{-1/2}] (\ln z). \quad (5.91)$$

Полученное выражение позволяет рассчитать температуру начала спекания порошков $T_{ис}$ для различных z , если известна температура плавления.

Расчет температуры плавления $T_{пл}$ частиц Cu, Ag, W и Mo различной дисперсности был проведен по формуле [41]:

$$T_{пл} = T_0 (1 - 2\lambda^{-1} \rho_s^{-1} [\sigma_{тж} (R - \delta) + \sigma_{жг} R^{-1} (1 - \rho_s / \rho_ж)]), \quad (5.92)$$

где T_0 – температура плавления массивного металла, λ – удельная теплота плавления, ρ_s – плотность вещества в твердом состоянии, $\rho_ж$ – плотность вещества в жидком состоянии, $\sigma_{тж}$ – поверхностная энергия границы раздела твердая фаза – жидкая фаза, $\sigma_{жг}$ – поверхностная энергия границы раздела жидкая фаза – газ, δ – толщина расплавленного слоя на поверхности частицы ($\delta = 2$ нм) [42, 43].

Таблица 5.8. Значения параметров, входящих в формулу (5.92)

Свойства	Cu	W	Mo	Ag
$T_{пл}$, К	1356 [4]	3653 [43]	2893 [43]	1234 [43]
λ , эрг/г	$21 \cdot 10^8$ [4]	$19,1 \cdot 10^8$ [43]	$37,5 \cdot 10^8$ [43]	$10,5 \cdot 10^8$ [43]
ρ_T , г/см ³	8,93 [4]	19,34 [10]	10,22 [43]	10,5 [43]
$\rho_ж$, г/см ³	8,0 [4]	17,6 [4]	9,34 [4]	9,35 [4]
$\sigma_{тл}$, эрг/см ²	1750 [44]	2830 [43]	2850	1140 [4]
$\sigma_{жл}$, эрг/см ²	1285 [4]	2316 [43]	2250 [44]	916 [44]
$\sigma_{жк}$, эрг/см ²	465	514	600 [44]	224
$m_0 \cdot 10^{23}$, г	1,1	3,1	1,6	1,8

Таблица 5.9. Экспериментальные значения $T_{ис}^{экс}$ и $T_{пл}^{экс}$ и расчетные $T_{пл}^{расч}$

Материал	r , нм	$T_{ис}^{экс}$, К	$T_{пл}^{экс}$, К	$T_{пл}^{расч}$, К
W	4,5	900 [37]	—	3384
	8,0	1000 [37]	—	3579
	15,5	1100 [37]	—	3646
Mo	14,5	1000 [37]	—	2846
	5,0	—	1150 [45]	1175
Cu	37,0	300 [37]	—	1343
	10,0	—	1070 [45]	1197
Ag	95,0	400 [38]	—	1231

Таблица 5.10. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для двух механизмов спекания

Материал	r , нм	Модель	$T_{ис}^{расч} / T_{ис}^{экс}$ в зависимости от L					
			1	2	4	6	8	10
W	4,5	1	1,04	0,85	0,71	0,66	0,62	0,60
	4,5	2	1,04	1,06	1,08	1,09	1,09	1,09
	8,0	1	0,99	0,81	0,68	0,63	0,59	0,57
	8,0	2	0,99	1,01	1,03	1,03	1,04	1,04
	15,5	1	0,92	0,75	0,63	0,58	0,55	0,53
	15,5	2	0,92	0,94	0,95	0,96	0,96	0,96
Mo	14,5	1	0,79	0,64	0,54	0,50	0,47	0,45
	14,5	2	0,79	0,80	0,82	0,82	0,82	0,83
Cu	37,0	1	1,24	1,01	0,85	0,78	0,74	0,71
	37,0	2	1,24	1,26	1,29	1,29	1,30	1,30
Ag	95,0	1	0,85	0,70	0,59	0,54	0,51	0,49
	95,0	2	0,85	0,87	0,89	0,89	0,89	0,90

Численные значения параметров, входящих в формулу (29), представлены в табл. 5.8. Экспериментальные значения $T_{ис}$ и $T_{пл}$, а также расчетные значения $T_{пл}^{расч}$, полученные по формуле (5.92), представлены в табл. 5.9. Следует отметить, что расчетные значения температуры плавления незначительно отличаются от экспериментальных данных.

В табл. 5.10 приведены отношения расчетных значений температуры начала спекания к экспериментальным $T_{ис}^{расч} / T_{ис}^{экс}$. Расчетные значения температуры начала спекания были получены по формуле (5.91). Результаты расчета показывают, что расчетные значения температуры начала спекания, полученные по второй модели, соответствующие механизму коагуляции, более близки к экспериментальным данным, чем расчетные значения, полученные по первой модели, соответствующие механизму коалесценции.

5.5. Методы спекания нанопорошков без давления

Спекание нанопорошков без давления при сравнительно низких температурах также не позволяет получить материал с малым размером зерна без пор. При высоких же температурах плотность образцов возрастает, но увеличивается размер зерна. Проблему в какой-то мере позволяет решить микроволновый нагрев с высокой скоростью, что увеличивает линейную усадку при спекании нанопорошков. Например, увеличение скорости нагрева от 10 до 300 град/мин позволяет снизить температуру спекания от 1050 до 975 °С, увеличить относительную плотность спеченных образцов с 93 до 99%, при этом размер зерна спеченных компактов из нанопорошка диоксида титана снижается с 2,8 до 0,5 мкм (табл. 5.11) [46].

Таблица 5.11. Микроволновое спекание порошка TiO_2 со средним размером частиц 100 нм (исходная плотность компакта 75%)

Скорость нагрева, град/мин	Температура спекания, °С	Относительная плотность, %	Размер зерна, мкм
10	1050	93	2,8
100	975	98	1,9
300	975	99	0,5

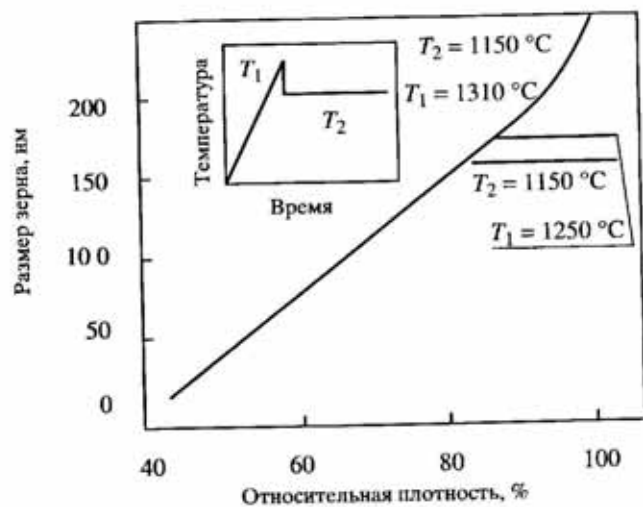


Рис. 5.15. Контролируемое спекание оксида иттрия [47]

Перспективным является метод контролируемого спекания, позволяющий получить наноструктуру без пор [47]. В случае контролируемого изотермического спекания отсутствие пористости прессовок из оксида иттрия достигается при росте размера зерна до 400 нм. Контролируемое двухступенчатое спекание с перегревом до 1250–1310 °С и последующим спеканием при 1150 °С позволяет достичь размера зерна около 100 нм при отсутствии пористости в этих прессовках (рис. 5.15).

Литература

1. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. М.: Металлургия, 1984. 159 с.
2. Манохин А.И., Шоршоров М.Х. Развитие порошковой металлургии. М.: Наука, 1988. 77 с.
3. Ивенсен В.А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М.: Металлургия, 1971. 272 с.
4. Смитлз К.Дж. Металлы: Справочник: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
5. Sakka Y., Uchikoshi T., Ozawa E. Gas evolution and densification during sintering of ultrafine copper powders // J. Jap. Inst. of Metals. 1989. Vol. 53, N 4. P. 422–428.
6. Sakka Y. Reduction and sintering of ultrafine copper powders // J. of Mater. Sci. Let. 1989. N 8. P. 273–276.
7. Новиков В.И., Трусов Л.И., Лаповок В.Н., Гелейшвили Т.П. Особенности процессов переноса массы при спекании ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. 1983. № 7. С. 39–46.
8. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наук. думка, 1990. 248 с.

9. Новиков В.И., Трусов Л.И., Лаповок В.Н., Гелейшвили Т.П. Особенности роста частиц ультрадисперсных порошков при спекании // Порошковая металлургия. 1984. № 3. С. 29–35.
10. Лаповок В.Н., Новиков В.И., Свирида С.В. и др. Образование неравновесных вакансий при рекристаллизации ультрадисперсного порошка никеля // ФТТ. 1983. Т. 25, вып. 6. С. 1846–1848.
11. Пилянкевич А.Н., Мельникова В.А. Форма роста ультрадисперсных металлических частиц на подложке при электрокинетической коалесценции // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1980. Вып. 6. С. 46–50.
12. Пилянкевич А.Н., Мельникова В.А. Механизм коалесценции металлических частиц на подложке // Порошковая металлургия. 1982. № 9. С. 68–74.
13. Iwata S., Sahashi T. Sintering of ultrafine metal powders. I. Coalescence growth stage of Au and Ag // Jap. J. Appl. Phys., 1980. Vol. 19, N 6. P. 1039–1044.
14. Cousty J., Peix R., Perrailon B. Diffusion Superficielle sur le Cuivre: Influence des Marches // Surface Science, 1981. Vol. 107. P. 586–604.
15. Horvath J., Birringer R., Gleiter H. Diffusion in nanocrystalline material // Solid State Com. 1987. Vol. 62, N 5. P. 319–322.
16. Domingues O., Bigot J. Material transport mechanisms and activation energy in nanometric Fe powders based on sintering experiments // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6, N 5–8. P. 877–880.
17. Hayashi K., Eto H. Pressure-sintering of iron, cobalt, nickel and copper ultrafine powders and the crystal grain size and hardness of the compacts // J. Japan Inst. Metals. 1989. Vol. 53, N 2. P. 221–226.
18. Новиков В.И., Трусов Л.И., Лаповок В.Н., Гелейшвили Т.П. Рекристаллизационный механизм спекания ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. 1984. № 5. С. 28–34.
19. Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах // ЖЭТФ. 1946. Т. 16, № 1. С. 29–38.
20. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
21. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1969. С. 456.
22. Пинес Б.Я. О спекании (в твердой фазе) // ЖТФ. 1946. Т. 16, вып. 6. С. 737–743.
23. Skandan G. Processing of nanostructured zirconia ceramics // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 5, N 2. P. 111–126.
24. Алымов М.И. Рост перешейка при спекании сферических частиц // Физика и химия обраб. материалов. 1999. № 3. С. 60–64.
25. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams // Acta Met. 1974. Vol. 22. P. 275–289.
26. Wilson T.L., Shewmon P.G. The role of interfacial diffusion in the sintering of copper. Trans. // Met. Soc. AIME. 1966. Vol. 236. P. 48–58.
27. Johnson D.L. New method of obtaining volume, grain-boundary and surface diffusion coefficients from sintering data // J. of Appl. Phys. 1969. Vol. 40, N 1. P. 192–200.
28. Пинес Б.Я. Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах // УФН. 1954. Т. LII, вып. 4. С. 501–559.
29. Kuczynski G.C. Measurement of self-diffusion of silver without radioactive tracers // J. of Appl. Phys. 1950. Vol. 21, № 7. P. 632–635.
30. Kingery W.D., Berg M. Study of initial stage of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion // J. Appl. Phys. 1955. Vol. 26, № 10. P. 1205–1212.

31. Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 2002. Т. 1. 571 с.
32. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. Киев: Наук. думка, 1968. 123 с.
33. Савицкий А.П. Современные представления о процессах спекания в присутствии жидкой фазы // Порошковая металлургия. 1987. № 8. С. 35–41.
34. Кислый П.С., Кузенкова М.А. Спекание тугоплавких соединений. Киев: Наук. думка, 1980. 168.
35. Савицкий А.П., Ким Е.С., Марцунова Л.С. Усадка брикетов при жидкофазном спекании // Там же. 1980. № 9. С. 9–13.
36. Буланов В.Я., Кватер А.И., Долгаль Т.В. и др. Диагностика металлических порошков. М.: Наука, 1983. 405 с.
37. Троицкий В.Н., Рахматуллина А.З., Берестенко В.И., Гуров С.В. Температура начала спекания ультрадисперсных порошков // Порошковая металлургия. 1983. № 1. С. 13–15.
38. Uchikoshi T., Sakka Y., Ozawa E. Sintering and gas release of Ag ultrafine powders // J. Japan Inst. Metals. 1989. Vol. 53, N 6. P. 614–620.
39. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М.: Металлургия, 1988. 192 с.
40. Степанов Ю.Н., Альмов М.И., Мальтина Е.И. Ультрадисперсные металлические порошки: модель начальной стадии спекания // Изв. РАН. Металлы. 1995. № 1. С. 127–132.
41. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы: Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. 2001. Т. 30, № 3. С. 203–240.
42. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 240 с.
43. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978. 235 с.
44. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
45. Gladkich N.T., Niedermager R., Spiegel K. Nachweis grober schmelzpunkt erniedrigungen bei dunnen metallschichten // Phys. Stat. Sol., 1966. Vol. 15. P. 181–192.
46. Bykov Y., Gusev S., Ereemeev A. et al. Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimeter-wave radiation // Nanostruct. Mater, 1995. Vol. 6, N 5/8. P. 855–858.
47. Chen I.W., Wang X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth // Nature. 2000. Vol. 404, N 9. P. 168–171.

Глава 6

СПЕКАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Условно можно выделить два основных способа консолидации порошков. Первый из них заключается в формовании прессовки при комнатной температуре с последующим спеканием, второй, получивший название горячего прессования – одновременное прессование и спекание порошков [1]. Иногда горячим прессованием называют прессование при температуре выше температуры рекристаллизации материала основного компонента [2]. Температура рекристаллизации материала около $(0,35–0,40)T_{пл}$, $T_{пл}$ – температура плавления материала, температура горячего прессования $(0,5–0,9)T_{пл}$.

При спекании происходит диффузионный массоперенос к перешейку между частицами. При горячем прессовании к действующим механизмам спекания добавляется пластическое деформирование частиц под действием внешнего давления. Это приводит к существенному повышению скорости уплотнения и достижению более высокой плотности материала и вследствие этого – к повышению механических свойств. При спекании и горячем прессовании наряду с уплотнением протекают процессы возврата и рекристаллизации. Повышение давления при горячем прессовании может привести к снижению температуры процесса и тем самым затормозить процесс рекристаллизации, что способствует сохранению наноструктуры. Поэтому спекание под давлением прессовок из нанопорошков дает возможность не только уплотнять прессовки до практически беспористого состояния, но и сохранить наноструктуру материалов.

В отличие от спекания горячее прессование проводят с использованием специальной оснастки на более сложном оборудовании. Особенно эффективны методы спекания под давлением для изготовления трудно спекаемых материалов, например тугоплавких соединений и композиционных материалов. Выбор конкретного метода спекания под давлением для определенного материала зависит от вида входящих в него компонентов, формы и размеров изделия, температуры процесса, совместимости формуемого материала с материалом оснастки для прессования.

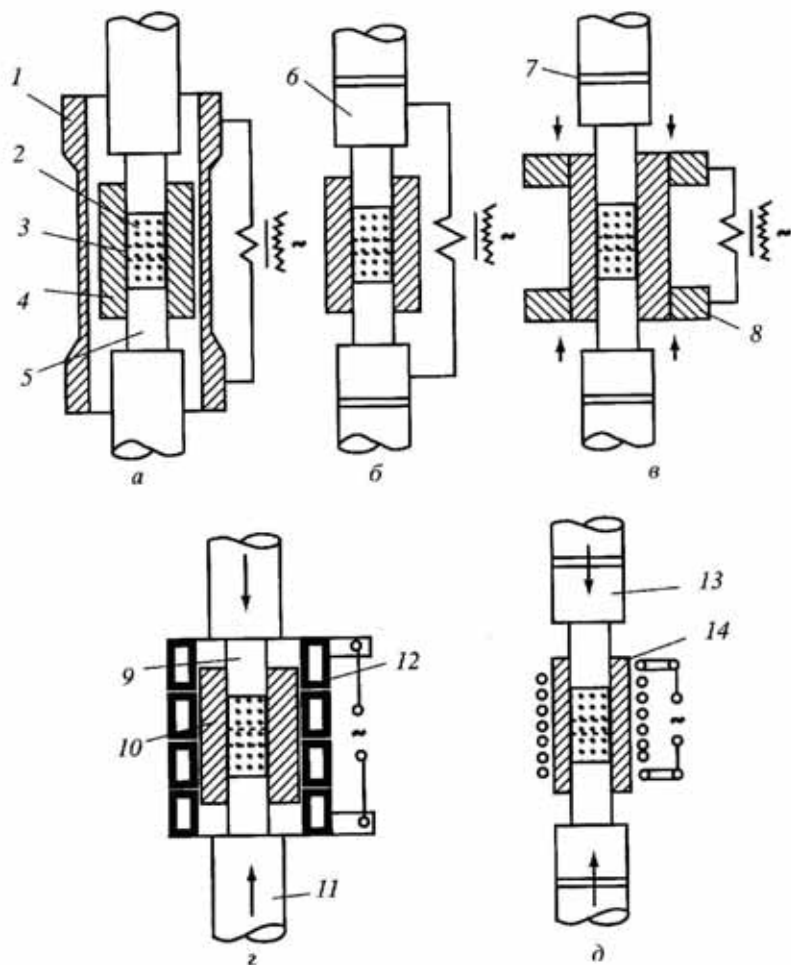


Рис. 6.1. Схема двустороннего горячего прессования в пресс-формах в сочетании со способами нагрева [3]

а – косвенный нагрев сопротивлением; *б* – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к пуансонам; *в* – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к матрице; *г* – индукционный нагрев токопроводящей (графитовой) матрицы; *д* – индукционный нагрев порошка в нетокопроводящей (керамической) пресс-форме.

1 – нагреватель, *2* – порошок, *3* – спеченное изделие, *4* – матрица, *5, 6* – пуансоны, *7* – изоляция, *8* – графитовый или медный (водоохлаждаемый) контакт, *9* – графитовый пуансон, *10* – графитовая матрица, *11* – керамика, *12* – индуктор, *13* – керамический пуансон, *14* – керамическая матрица

Наиболее распространенным способом формирования заготовок является прессование. Однако обычным прессованием при комнатной температуре возможно получить компакты с плотностью 50–85% от теоретической плотности материала. Спекание приводит к росту плотности и прочности материала. Для получе-

ния плотных материалов с нанокристаллической структурой используют методы спекания под давлением: горячее прессование под действием статических или динамических нагрузок, горячая экструзия, горячая прокатка.

Основными преимуществами метода горячего прессования являются возможность достижения высокой плотности материалов, значительное уменьшение продолжительности и давления прессования.

Конструкции прессов горячего прессования зависят от способов нагрева и приложения механической нагрузки на образец, необходимости использования различных газовых сред или вакуума, температур прессования, размеров рабочего пространства.

Для нагрева материала используют:

- 1) прямой нагрев электрическим током пресс-формы или материала пропусканием электрического тока через пуансоны,
- 2) косвенный нагрев пресс-формы, помещенной внутри нагревателя,
- 3) прямой индукционный нагрев токопроводящей пресс-формы,
- 4) индукционный нагрев токопроводящей трубы, внутри которой расположена пресс-форма из нетокопроводящего материала.

Несколько способов двустороннего горячего прессования в сочетании со способами нагрева показано на рис. 6.1.

Горячее прессование проводят в графитовых и стальных пресс-формах. Недостатком графита является его низкая прочность при сжатии, равная 30–70 МПа, а также возможность его взаимодействия при высоких температурах с некоторыми материалами. Металлические сплавы обладают высокой термостойкостью, позволяют прилагать достаточно высокие давления при температурах 1100–1300 °С.

В работе [4] представлены результаты исследования зависимости плотности компактов из нанопорошков железа от размера частиц. Прессовали при 130 °С при давлении 3,1 ГПа в вакууме 10⁻⁸ мбар образцы диаметром 8 мм и толщиной 0,15 мм (рис. 6.2).

В случае открытой пористости или, если в закрытых порах нет газа, порошковое тело можно представить как двухфазное тело, одна из компонент которого представляет собой пустоту, не оказывающую никакого сопротивления механическим воздействиям. Деформационное поведение пористого тела определяется свойствами твердой фазы, а также свойствами, количеством, размером и формой пор. При макроскопическом описа-

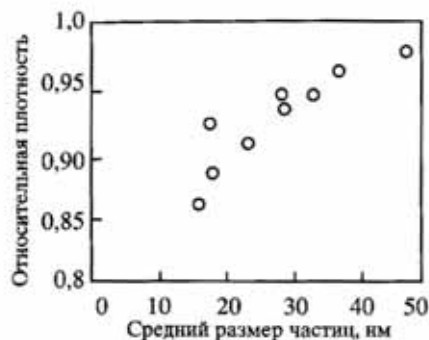


Рис. 6.2. Зависимость относительной плотности от среднего размера частиц нанопорошка железа при давлении 3,1 ГПа и температуре 130 °С

нии пористого тела в качестве параметра его состояния можно выбрать относительную плотность или пористость, предполагая равномерное распределение пор по объему и пренебрегая их формой [1].

Перспективным способом получения объемных наноматериалов является спекание нанопорошков под давлением. В работе [5] представлены результаты экспериментальных исследований спекания под давлением нанопорошков железа с целью

получения нанокристаллических компактов с плотностью, близкой к теоретической плотности.

В качестве исходного материала использовали нанопорошок железа, полученный химико-металлургическим методом, со средним размером частиц 40 нм, содержащий кислород в количестве 5 мас. % [6]. Предкомпакты диаметром 12 мм и высотой 5 мм получали методом одноосного прессования в цилиндрической пресс-форме на воздухе. Спекание образцов проводили в вакууме при давлении 10^{-4} Па и в потоке водорода 2 л/мин. Нагрев осуществляли со скоростью, не превышающей 10 град/мин, выдержка при заданной температуре составляла 1 час, скорость охлаждения составляла около 5 град/мин.

С целью обеспечения свободного поступления водорода к образцу, нагрев и последующее прессование осуществляли в специальной камере, схема которой представлена на рис. 6.3, без использования пресс-формы между двумя пластинами, изготовленными из жаропрочного вольфрамового сплава. Прессование образца (8) осуществлялось без применения пресс-формы между наковальней (9) и пуансоном (6). Герметичность сосуда осуществлялась за счет использования уплотнения (3) и сильфона (10), приваренного к крышке сосуда (4). Подачу газа (водорода или аргона) осуществляли по трубке (5), а выход газа – по трубке (1). Нагрев образца проводили с помощью печи (2). Температуру образца измеряли термопарой (7), которую крепили непосредственно к жаропрочной прокладке.

С целью полного восстановления оксидов предкомпакты отжигали в потоке водорода 2 л/мин при температуре 450–500 °С в течение одного часа. Горячее прессование при за-

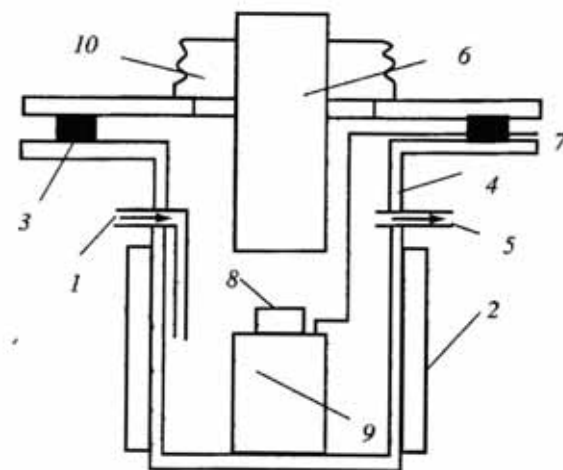


Рис. 6.3. Схема установки для спекания под давлением
1 и 5 – вход и выход газа, 2 – нагревательный элемент, 3 – прокладка, 4 – сосуд, 6 – пуансон, 7 – термопара, 8 – образец, 9 – наковальня, 10 – сильфон

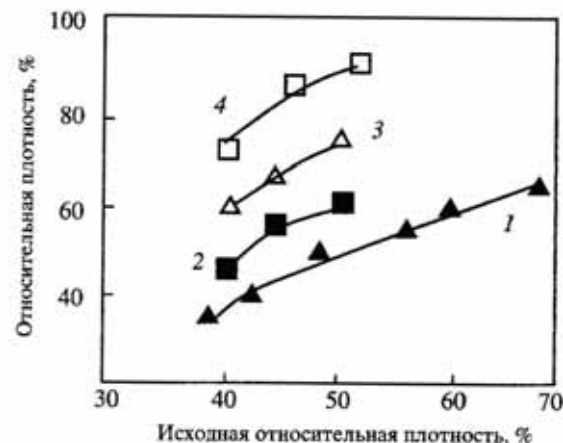


Рис. 6.4. Зависимость относительной плотности образцов, спеченных в вакууме при различных температурах, от исходной относительной плотности прессованных образцов
1 – 700 °С, 2 – 800 °С, 3 – 900 °С и 4 – 1000 °С

данной температуре проводили при давлении 100–300 МПа в течение 0,5 часа.

На рис. 6.4–6.6 представлены экспериментальные зависимости относительной плотности компактов, полученных из нанопорошка железа со средним размером частиц 40 нм, от исходной плотности предкомпактов, температуры спекания и давления.

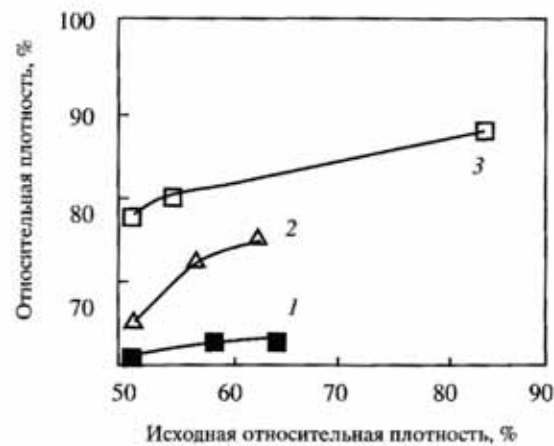


Рис. 6.5. Зависимость относительной плотности образцов, спеченных в водороде при различных температурах, от исходной относительной плотности прессованных образцов

1 – 400 °С, 2 – 600 °С и 3 – 700 °С

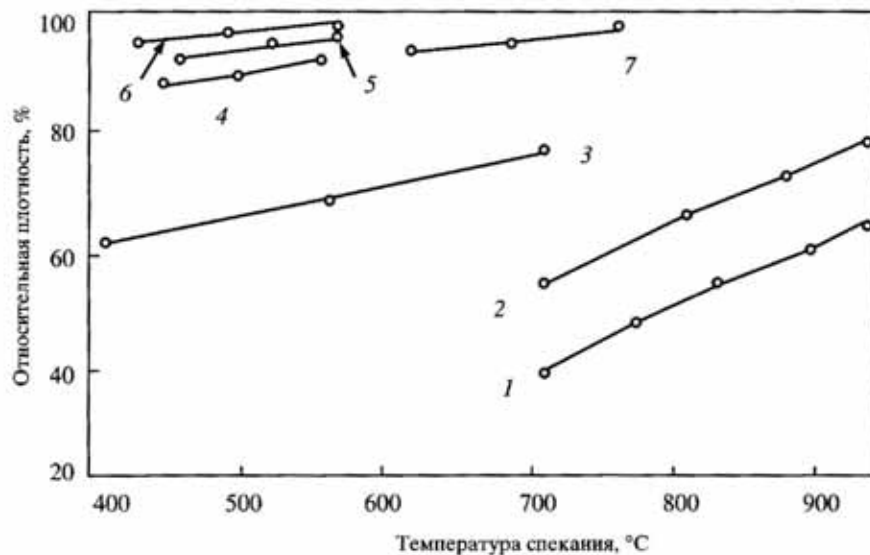


Рис. 6.6. Влияние температуры спекания и давления прессования на относительную плотность спеченных образцов

1, 2 – спекание в вакууме без давления образцов с исходной относительной плотностью 38 и 53% соответственно; 3 – спекание в водороде без давления образцов с исходной плотностью 55%; 4 – спекание в водороде образцов с исходной плотностью 40% при давлении 90 МПа; 5 – то же при давлении 280 МПа; 6 – то же, при давлении 380 МПа; 7 – спекание в водороде без давления нанопорошка железа со средним размером частиц 20 нм [7]

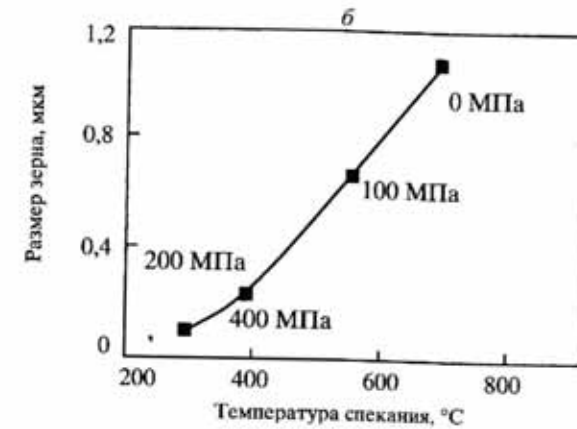
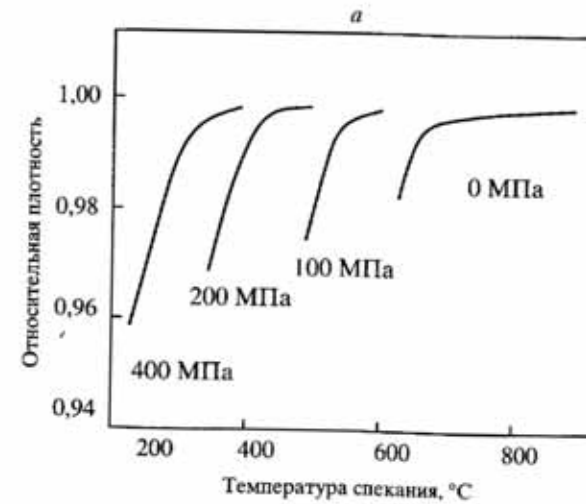


Рис. 6.7. Зависимость относительной плотности (а) и размера зерна (б) компактов из нанопорошков железа от температуры спекания [7]

Гранулометрический состав оказывает значительное влияние на спекание порошков. С уменьшением среднего размера частиц порошка температура спекания падает. Сравнение полученных экспериментальных данных для нанопорошка железа со средним размером частиц 40 нм с результатами работы [7] для нанопорошка железа со средним размером 20 нм показывает, что при температуре спекания 600–700 °С с уменьшением размера частиц от 40 нм до 20 нм плотность спеченных компактов возрастает от 80 до 98% (рис. 6.6, кривые 3 и 7).

Влияние исходной плотности на спекание компактов из нанопорошков обусловлено размерами пор в предкомпактах. Радиус пор R_n связан с радиусом частицы R и плотностью компакта ρ соотношением:

$$R_n = R \cdot \left(\frac{1-\rho}{3\rho} \right)^{1/3}. \quad (6.1)$$

При равных значениях плотности компакта размер пор в компактах из нанопорошка меньше, чем в компактах из грубодисперсных порошков, поэтому поступление газа внутрь предкомпакта затрудняется. В процессе спекания образуются закрытые поры, поэтому, прежде чем поры изолируются, необходимо восстановить оксидную пленку на поверхности частиц. Увеличение плотности предкомпакта приводит к росту содержания кислорода в спеченном образце. Следовательно, для получения высокоплотных компактов из нанопорошка при спекании плотность заготовок должна быть ниже, чем для заготовок из грубозернистых порошков. Поэтому для спекания нанопорошка под давлением использовали предкомпакты из нанопорошков с низкой плотностью (около 40%).

Скорость нагрева также влияет на плотность спеченных образцов. С ростом скорости нагрева от 10 до 100 град/мин плотность спеченных образцов снижается. При высоких скоростях нагрева порядка 100 град/мин происходит растрескивание образцов. Поэтому в дальнейших исследованиях нагрев осуществляли со скоростью около 10 град/мин.

Продолжительность и температура выдержки перед приложением давления определяются необходимостью полного восстановления оксидов на поверхности частиц. В частности, для нанопорошка железа с целью полного восстановления оксида предкомпакты отжигали в потоке водорода 2 л/мин при температуре 450 °С в течение двух часов.

С целью обеспечения свободного поступления водорода к поверхности образца при спекании под давлением нагрев образца и последующее его деформирование осуществляли в специальной камере без использования пресс-формы между двумя параллельными плоскостями (штамповка). Прессование при заданной температуре проводили при давлении 100–300 МПа в течение 0,5 часа.

На рис. 6.4 представлена зависимость относительной плотности спеченных образцов ρ из нанопорошка железа от относительной плотности исходных прессованных образцов $\rho_{исх}$ при спекании в вакууме в интервале температур 700–1000 °С без при-

ложения давления прессования. Из рисунка видно, что даже при высоких температурах порядка 1000 °С спекание в вакууме не позволяет достичь высокой плотности материала.

Известно, что термическая обработка в водороде интенсифицирует процесс спекания за счет восстановления оксидной пленки на поверхности частиц. Поэтому были проведены исследования процесса спекания нанопорошка железа в водороде. На рис. 6.5 представлена зависимость влияния относительной плотности прессованных образцов на относительную плотность образцов, спеченных в водороде в интервале температур 400–600 °С. Увеличение температуры спекания на 200 °С приводит к росту относительной плотности образцов на 20%. Максимальная относительная плотность, достигнутая при температуре 700 °С, составляет 92%.

Сравнение экспериментальных данных, приведенных на рис. 6.4 и 6.5, показывает, что при спекании в водороде относительная плотность спеченных образцов на 20% выше, чем при спекании в вакууме. Однако без приложения давления плотность, близкая к теоретической плотности при спекании образцов, как в вакууме, так и в потоке водорода при низких температурах не достигается.

На рис. 6.6 представлен график зависимости влияния температуры спекания на относительную плотность спеченных образцов в вакууме и водороде. С ростом температуры спекания в вакууме от 700 до 1000 °С относительная плотность спеченных образцов возрастает от 40 до 70% при относительной плотности исходных образцов около 53%. Сравнение кривых 2 и 3 позволяет сделать вывод, что при одинаковой относительной плотности исходных образцов (около 53–55%) спекание в водороде приводит к росту относительной плотности спеченных образцов на 20%.

Изучение микроструктуры образцов, полученных спеканием при температуре 600 °С без давления и при давлении 280 МПа соответственно, показало, что размер зерен в обоих случаях различается незначительно и составляет 2–4 мкм, зерна имеют равноосную форму. Однако в спеченных образцах, полученных без приложения давления, присутствуют поры размером около 0,1–0,4 мкм, расположенные как по границам зерен, так и в теле зерен. Наличием такого количества пор и объясняется достаточно низкая плотность образца.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 6.7, показывают, что приложение давления приводит к значительному

увеличению относительной плотности образца. Спекание в водороде при относительно низких температурах 470–600 °С при давлении около 90 МПа приводит к росту относительной плотности образцов до 92–94%, а при давлении 280 МПа – до 95%. Приложение достаточно высоких давлений порядка 380 МПа при температурах 470–570 °С позволило достичь относительной плотности образцов порядка 98–99%. Следовательно, приложение давления порядка 380 МПа позволяет снизить температуру спекания нанопорошка железа в водороде до 470 °С [8]. Таким образом, можно сделать вывод, что снижение температуры в компактировании приводит к подавлению процесса рекристаллизации и уменьшению размера зерен полученных материалов, тем самым способствуя росту твердости с увеличением плотности спеченных образцов.

Микротвердость спеченных под давлением образцов составляет около 5 ГПа, что значительно превышает твердость крупнозернистого железа.

Уплотнение компактов из нанопорошков при спекании под давлением может быть описано уравнениями диффузионной ползучести (по Коблу [7, 9]) контролируемой диффузии по границам зерен (6.2) или по объему зерен (6.3):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{47D_{\text{гр}}\delta\Omega P}{d^3kt}, \quad (6.2)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{13,3D_{\text{об}}\Omega P}{d^2kT}, \quad (6.3)$$

где $D_{\text{гр}}$ – коэффициент диффузии по границам зерен, $D_{\text{об}}$ – коэффициент объемной диффузии, Ω – атомный объем, δ – толщина границы зерна, d – размер зерна, P – давление, k – постоянная Больцмана, T – температура спекания.

Расчетные значения параметра $\frac{47D_{\text{гр}}\delta\Omega}{d^3}$ для зернограничной диффузии на 5–6 порядков выше, чем величина параметра $\frac{13,3D_{\text{об}}\Omega}{d^2}$ для объемной диффузии. Следовательно, скорость уплотнения, обусловленная зернограничной диффузией, превышает скорость уплотнения, обусловленную объемной диффузией.

Для получения металлических наноматериалов предварительно прессуют заготовку до низкой плотности (30–40%), затем ее нагревают до температуры восстановления оксидов с выдерж-

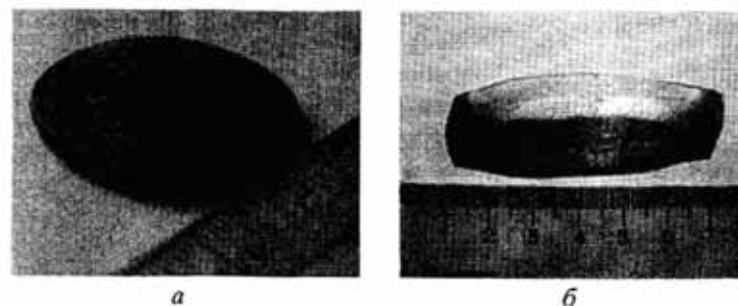


Рис. 6.8. Фотографии образцов, полученных спеканием под давлением никелевых нанопорошков (а) и железных нанопорошков (б)

кой до полного их восстановления и прессуют под давлением, необходимым для достижения плотности, близкой к теоретической. На рис. 6.7 представлен график зависимости относительной плотности компактов из нанопорошков железа от температуры спекания при различных давлениях прессования [7]. С увеличением давления прессования до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, уменьшается с 700 до 350 °С, размер зерна спеченных компактов при этом уменьшается с 1,2 до 0,08 мкм, т.е. больше, чем на порядок.

На рис. 6.8 представлены фотографии образцов, полученных спеканием под давлением.

Горячее изостатическое прессование

Для получения массивных равноплотных компактов с однородной зеренной структурой применяют методы горячего изостатического прессования (ГИП) и высокотемпературной газовой экструзии (ВТГЭ).

Горячее изостатическое прессование (ГИП) – прессование пористого тела в контейнере при высоких температурах в условиях однородного всестороннего сжатия. Для ГИП используют газовые автоклавы, представляющие собой сосуды высокого давления, внутри которых установлены электрические нагреватели [1]. Поскольку в качестве среды, передающей давление, используют газ (аргон, гелий), пористая заготовка должна быть помещена в герметически закрытый сосуд (называемый контейнером или капсулой), изготовленный из достаточно пластичного при температурах прессования материала. Во избежание коробления контейнера высокодисперсные порошки подвергают предварительному холодному прессованию до относительной плотности

Таблица 6.1. Механические свойства компактов, полученных методами ГИП и ВТГЭ

Метод	Материал	Размер частиц, мкм	Размер зерна, мкм	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	H_V , ГПа
ГИП	Ni	6	25	440	36	90	1,0
		0,06	1	550	7	10	2,6
	Fe	40	55	350	40	90	0,9
		0,04	1	460	1	1	2,3
ВТГЭ	Ni	0,06	0,1	700	15	30	3,0

70% и выше. Контейнеры заполняют порошком, откачивают воздух, дегазируют, заваривают и далее проводят горячее изостатическое прессование.

В качестве среды, передающей давление, используют сыпучие среды, например, кварцевый песок [10]. Метод ГИП применяют для изготовления крупных изделий массой до 2 т. Применение метода ГИП позволяет снизить пористость твердых сплавов до 10–4%.

Для получения из нанопорошков массивных равноплотных компактов с гомогенной зеренной структурой одним из перспективных методов компактирования является ГИП. Однако при использовании данного метода компактирования следует учитывать, что высокая удельная поверхность нанопорошков приводит к их высокой газовой насыщенности. Поэтому перед компактированием порошков методом ГИП необходимо проводить их дегазацию. Исследование кинетики выделения газов из нанопорошков железа проводили для веществ с молекулярной массой 2 (водород), 18 (вода) и 43–44 (органические примеси). Результаты исследований показывают, что максимальная интенсивность выделений водорода наблюдается при температуре около 475 °С, воды – при 180 °С, органических соединений – при 625 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к спаду интенсивности выделений. Таким образом, для получения беспористых компактов из нанопорошков необходимо проводить их дегазацию при температурах не ниже 650 °С.

Предкомпакты из нанопорошков Fe и Ni, полученные методом гидростатического прессования с относительной плотностью 60% от теоретической плотности, помещались в стальные капсулы диаметром 30 мм и высотой 100 мм с толщиной стенки 5 мм [11, 12]. Дегазация капсул с нанопорошками проводилась в вакуумной печи с электронно-лучевой трубкой для заварки пробки дегазированной капсулы. Режим дегазации выбирали в соответ-

ствии с результатами предварительно проведенного исследования газовой выделений нанопорошков, а именно: температура дегазации 800 °С, продолжительность выдержки в вакууме при давлении 10^{-3} Па составляла 3 часа. Горячее изостатическое прессование капсул с нанопорошком проводили по режиму: температура обработки 1200 °С, давление 200 МПа, продолжительность выдержки 1 ч. В результате проведения ГИП получены компакты с плотностью, близкой к 100%, и размером зерна около 1 мкм. Аналогичным образом были получены компакты из грубодисперсных порошков никеля и железа.

Механические свойства полученных образцов представлены в табл. 6.1. С уменьшением размера зерна от 25–55 до 1 мкм прочностные свойства материалов возрастают.

Горячая газовая экструзия

Процесс экструзии заключается в выдавливании материала через отверстие заданного профиля. Методом холодной гидростатической экструзии из нанопорошка меди получены компакты с размером зерна 60 нм, механические свойства которых при сжатии значительно выше крупнозернистого аналога [13].

При горячей экструзии обычного железного порошка с коэффициентом вытяжки (определяемым как отношение площадей поперечного сечения заготовки до и после экструзии) выше четырех достигается почти теоретическая плотность, а для меди – достаточен коэффициент вытяжки, равный двум. Метод горячей газовой экструзии позволяет осуществить кратковременное температурное воздействие при достаточно больших давлениях и предотвратить рост размера зерна.

Была разработана технология получения компактов из нанопорошков методом горячей газовой экструзии [11], которая заключается в получении предкомпакта методом гидростатического прессования при комнатной температуре с плотностью 60% от теоретической плотности (рис. 6.9), предварительной его термической обработке в среде водорода при низкой температуре и далее экструдировании при повышенной температуре. Предварительное спекание холодного предкомпакта необходимо для того, чтобы придать ему хотя бы небольшую прочность и выточить заход образца под фильеру.

Провели компактирование нанопорошков железа (со средним размером частиц 60 нм) методом горячей газовой экструзии при температуре 850 °С и давлении 0,5 ГПа. Получили прутки диаметром 4 мм и длиной 1 м, плотностью, близкой к

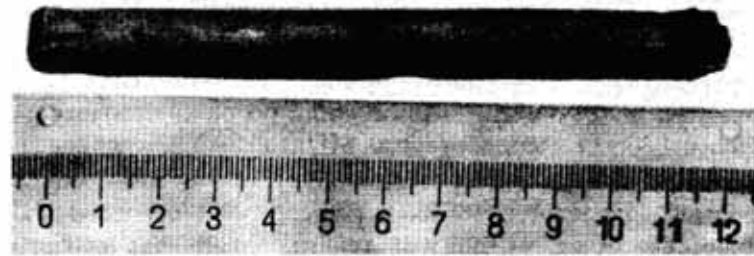


Рис. 6.9. Заготовка из никелевого нанопорошка после гидростатического прессования

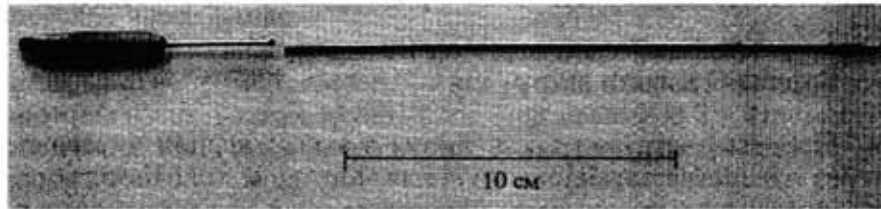


Рис. 6.10. Внешний вид экструдированного никелевого образца

теоретической, с размером зерен около 100 нм (рис. 6.10). Полученные образцы имели механические свойства, представленные в табл. 6.1. Никелевые компакты, полученные методом ВТГЭ, имеют высокую прочность при сохранении высокой пластичности.

Литература

1. Ковальченко М.С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. Киев: Наук. думка, 1980. 240 с.
2. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капусткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС. 2005. 432 с.
3. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы: Пер. с нем. М.: Metallurgizdat, 1957. 664 с.
4. Tanimoto H., Farber P., Wurschum R. et al. Self-diffusion in high-density nanocrystalline Fe // Nanostruct. Mater., 1999. Vol. 12, N 5–8. P. 681–684.
5. Алымов М.И., Мьшиляев М.М. Спекание под давлением ультрадисперсных порошков железа // Физика и химия обраб. материалов. 1997. № 6. С. 87–91.
6. Леонтьева О.Н., Трезубова И.В., Алымов М.И. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетеро-фазного взаимодействия. // Там же. 1993. № 5. С. 156–159.
7. Hayashi K., Eto H. Pressure-Sintering of iron, cobalt, nickel and copper ultrafine powders and the crystal grain size and hardness of the compacts // J. Japan Inst. Metals. 1989. Vol. 53, N 2. P. 221–226.

8. Алымов М.И., Зеленский В.А., Коваленко Л.В., Морехов И.Д. Способ подавления рекристаллизации в процессе горячего прессования. Патент РФ № 181864 от 25.06.93 г.
9. Coble R.L. Initial sintering of alumina and hematite // J. of The American Ceramic Society. 1958. Vol. 41, N 2. P. 55–62.
10. Дергунова В.С., Ермаков В.Н., Мецеракова Л.Я. Применение сыпучих тел в качестве среды, передающей давление при горячем прессовании тугоплавких материалов // Горячее прессование. Киев: ОНТИ ИПМ АН УССР, 1973. С. 29–34.
11. Alymov M.I., Leontieva O.N. Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts // Nanostruct. Mater. 1995. Vol. 6, N 1–4. P. 393–395.
12. McCandlish L.E., Kear B.N., Kim B.K. Processing and properties of nanostructured WC-Co // Ibid. 1992. Vol. 1, N 2. P. 119–124.
13. Champion Y., Guerin-Mailly S., Bonnetien J.-L., Langlois P. Fabrication of bulk nanostructured materials from metallic nanopowders: structure and mechanical behaviour // Scr. Met. 2001. Vol. 44, N 8–9. P. 1609–1613.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Можно выделить следующие основные категории наноматериалов, перспективные для промышленного применения в ближайшем будущем:

- 1) углеродные наноматериалы,
- 2) нанокомпозиты,
- 3) металлы и сплавы,
- 4) нанокерамика.
- 5) нанополимеры,
- 6) биологические наноматериалы,
- 7) наностекла.

Объем рынка нанотехнологий и наноматериалов к настоящему времени достигает триллиона долларов. Наиболее продвинутыми в экономическом смысле можно считать порошковые наноматериалы и нанотехнологии.

К настоящему времени разработано более 30 методов получения нанопорошков. Разрабатываются методы получения композиционных и объемных наноматериалов, а также различные методы наноструктурирования поверхности металлов и сплавов.

Наноматериалы обладают уникальными свойствами и преимуществами по сравнению с другими материалами, например, крупнозернистыми или аморфными. Например, только наноматериалы могут сочетать высокие прочностные свойства и высокую пластичность. Наноматериалы имеют значительные потенциальные возможности для конструкционного назначения, для применения в электронике, преобразования и хранения энергии, телекоммуникаций, информационных технологий, медицины, катализа и защиты окружающей среды.

Наноматериалы уже сейчас используются в виде порошков, покрытий и объемных материалов. Для примера можно привести использование металлических нанопорошков в качестве антибактерицидных добавок, композиционных материалов с металлической связующей компонентой (твердые сплавы). Перспекти-

вы применения металлических наноматериалов в среднесрочной перспективе (3–4 года) и в ближайшем будущем (5–10 лет) будут только увеличиваться. Будут определены новые технологии и области применения металлических наноматериалов.

Для организации промышленного производства необходимо перейти от лабораторных технологий к опытно-промышленной и промышленной технологиям. Можно выделить следующие основные направления развития наноматериалов.

Первое направление – разработка высокопроизводительных методов производства нанопорошков и перспективных областей их применения.

Области использования нанопорошков можно классифицировать следующим образом:

а) использование нанопорошков в диспергированном состоянии: пигменты для красок, различные виды наполнителей каучука и резины, магнитные порошки, носители биологически активных препаратов, катализаторы, присадки к смазочным маслам и др.;

б) использование нанопорошков в качестве исходного сырья для изготовления консолидированных объемных нанокристаллических материалов как высокоплотных: твердые сплавы, керметы, стали, материалы для электрических контактов, инструментальная керамика и др., а также пористых консолидированных материалов (компактов): фильтров, полировальных материалов (в виде суспензий, полимерных материалов с наполнителем, например, в виде кругов) и др.

Уникальные свойства металлических нанопорошков позволяют разрабатывать новые технологии и усовершенствовать существующие. Представляет интерес определить долю металлических наноматериалов и композиционных материалов, содержащих металлические компоненты, во всем многообразии наноматериалов.

Наверное, самое раннее применение металлических наночастиц – цветные стекла (витражи).

Обзор мирового рынка нанопорошков показывает, что он быстро растет, уже достиг ~ 1 млрд долл. США, но окончательно еще не сложился. Большая часть нанопорошков производится и потребляется в США, Японии и ЕС.

Потребность в нанопорошках по отраслям распределяется следующим образом: электроника и оптика (41%), обрабатывающая промышленность (28%), энергетика и экология (8%), медицина и косметическая промышленность (7%). Основные типы товарных нанопорошков: оксиды (78–80%), металлы (15–17%), смеси и др. (3–7%).

Таблица 7.1. Рынок металлических нанопорошков

Потребность	Годы				
	2000	2002	2007	2012	2020
Потребность нанометаллов (млн долл.)	30	45	150	500	3000
Драгоценные металлы (млн долл.)	22	28	75	200	900
Другие металлы и сплавы: Cu, Au, Al, Ta, W, Mo, Fe, Ni (млн долл.)	8	17	75	300	2100

Таблица 7.2. Рынок оксидных нанопорошков

Потребность	Годы				
	2000	2002	2007	2012	2020
Потребность наноксидов (млн долл.)	88	140	675	2100	11 500
Диоксид кремния (млн долл.)	59	73	225	525	1500
Оксид (гидроксид) алюминия (млн долл.)	12	20	100	260	850
Оксид титана (млн долл.)	5	15	110	325	1000
Оксид цинка (млн долл.)	4	12	90	160	300
Оксид железа (млн долл.)	4	12	35	75	150
Оксиды других металлов (млн долл.) – Ce, Li, Co, Mn, In, Sb, Sn, Ni, Sr, Ba, Zr, Cu, Bi, Mg и др.	4	8	55	355	2900

В табл. 7.1 и 7.2 приведены данные о рынке металлических и оксидных порошков [1].

Разработано много областей применения нанопорошков в дисперсном состоянии.

Химическая промышленность. Наполнители каучука и резины (например, диоксид кремния). Металлические нанопорошки используют в качестве катализаторов различных химических процессов.

Здравоохранение. Применение металлических наночастиц, например, серебра (бактерицидные свойства) и других благородных металлов, в здравоохранении. Наибольший рост среди числа патентов наблюдается для патентов, касающихся нанопорошков, а именно – порошков благородных металлов. Порошки суспендированы (взвешены) в жидкости или в других материалах. В этом случае наиболее важным свойством является высокий вклад поверхности частиц в свойства или функции материала, в который

они внедрены. Это приводит к высокой активности материала, который может быть использован как катализатор или источник ионов для антибактериальных свойств и т.д.

Перспективными являются нанопорошки золота с размерами частиц 25 нм, полученные осаждением из растворов хлорида золота. Эти частицы являются эффективными переносчиками лекарств через здоровые ткани к злокачественным опухолям. Клинические испытания показали хорошие результаты при лечении трех видов раковых заболеваний человека [2, 3].

Автомобильная промышленность. Металлические НП используют в качестве антифрикционных и плакирующих присадок к смазочным маслам. Например, введение в моторное масло никелевого НП улучшает его противоизносные свойства на 13–27% [4]. Металлические НП используют в качестве катализаторов дожигания газовых выбросов.

Нанопорошки Zn, Ni, Fe и Pt, полученные методом электрического взрыва проводников, используют в качестве добавок к штатным катализаторам синтеза моторных топлив из попутных нефтяных газов и смазочных масел [5]. Применение нанопорошков в качестве добавок к грубодисперсным улучшает формуемость последних и приводит к повышению прочности прессовок [6].

Электроника. Нанопорошки никеля и меди применяют для изготовления прокладок при сваривании трудносоединяемых материалов [7]. Медные и никелевые нанопорошки заменяют более крупные и дорогостоящие палладиевые и серебряные порошки при изготовлении многослойных конденсаторов, использующихся в электронике [9, 10]. Порошки Fe–Ni-сплавов используют для изготовления материалов в радиоэлектронике и высокочастотной технике [8, 9]. Металлические НП используют для негальванического нанесения токопроводящих покрытий на элементы радиосхем. Нанопорошки Fe, Ni и Co, обладающие особыми свойствами взаимодействия с газами, перспективны в качестве компонентов газопоглощающих материалов, поскольку реакции материалов, содержащих НП, протекают в более мягких условиях, чем с компактными металлами [10, 11].

Энергетика. Магний и его сплавы используют как материалы для хранения водорода. Многообещающие свойства обусловлены высокой скоростью диффузии водорода и увеличением предела растворимости водорода в наноструктурных материалах.

Имеется растущий спрос предприятий-потребителей парфюмерно-косметической промышленности, металлургии, авиационно-космического комплекса, которые закупают нанопорошки за рубежом.

Второе направление – композиционные наноматериалы, содержащие нанопорошки.

Наблюдается возрастающий интерес к твердым сплавам (дисперсных композитах) на основе карбида вольфрама и кобальта для следующего применения [12]:

- миниатюрные сверла для сверления печатных (схемных) плат;
- горно-обрабатывающий инструмент: бурильные молотки, перфораторы;
- режущий инструмент для обработки труднообрабатываемых материалов: металла (чугуна, Al-Si-сплавов), пластика и дерева;
- штампы, пресс-формы, фильеры, плашки;
- износостойкие детали и покрытия (высокий уровень физико-механических свойств наноматериалов позволяет использовать их качестве износостойких материалов для изготовления сопрягающихся деталей пар трения).

Электроконтактные материалы. Электроконтакты из медных порошков с повышенной твердостью и износостойкостью без снижения электропроводности. Электроконтактные материалы (Ag-ZnO) – снижение стоимости на 35–40%.

Магнитные композиционные наноматериалы, состоящие из магнитных металлических наночастиц с размерами 3–5 нм, стабилизированных ПАВ или полимерной матрицей. Наночастицы получают методами термодеструкции и восстановления металлсодержащих соединений в растворах, в объеме и на поверхности полимерных матриц.

Композиционный материал, состоящий из микрогранул политетрафторэтилена, на поверхности которых иммобилизованы наночастицы Pd (размером 5,5 нм), является активным катализатором реакции Suzuki и ряда других реакций с участием палладия.

Получают композиционные порошки для нанесения износостойких, антикоррозионных и защитных покрытий. Создаются абразивные и полирующие композиционные материалы с использованием нанопорошков.

Датчики влажности воздуха. Наноконкомпозиты на основе NiO и Ni(OH)₂, полученные компактированием нанопорошков, синтезированных методом гидротермального синтеза термическим разложением прекурсоров в растворе, чувствительны к влажности воздуха. Падение электросопротивления с ростом влажности обусловлено ионной проводимостью через адсорбированную воду [13].

Третье направление – объемные наноматериалы конструкционного назначения.

Для получения объемных наноматериалов используют следующие методы: компактирование нанопорошков, ИПД, отжиг аморфных фаз.

По-видимому, одно из первых применений консолидированных металлических материалов – технология получения дамасской стали.

В настоящее время становится возможным формировать наноструктуры, которые позволяют существенно улучшить свойства материалов (в несколько раз, а в ряде случаев – на порядок и более) [7, 14]. Это, в свою очередь, позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с такими эксплуатационными параметрами, которые недостижимы при использовании традиционных материалов. Например, повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности позволит: увеличить надежность и долговечность инструмента, деталей, машин и конструкций, уменьшить расход металла на изготовление машин и конструкций, увеличить полезную грузоподъемность различных видов транспорта, увеличить скорость движения машин, уменьшить расход топлива и загрязнение окружающей среды. Создание наноматериалов с повышенными физико-механическими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий космической и медицинской техники. Титановые наноматериалы и никелид титана являются весьма перспективными для применения в медицине вследствие их полной биосовместимости с живой тканью человеческого организма.

Конструкционные свойства: легкие металлы с рекордными механическими свойствами – алюминиевые и магниевые сплавы, титан и титановые сплавы. Значительное повышение механических свойств вследствие изменения механизмов деформации по сравнению с традиционными материалами. Высокая прочность, благодаря некоторым способам обработки материалов, может сопровождаться высокой пластичностью, высокими значениями предела усталости, прочности при повышенных температурах, коррозионно- и износостойкости и т.д.

Разработаны режимы получения методом интенсивной пластической деформации высокопрочных массивных полуфабрикатов из низкоуглеродистых малолегированных сталей, имеющих прочность при комнатной температуре в 2–2,5 раза выше, чем серийно выпускаемые аналоги, при сохранении удовлетворительной пластичности и высокой вязкости разрушения. На

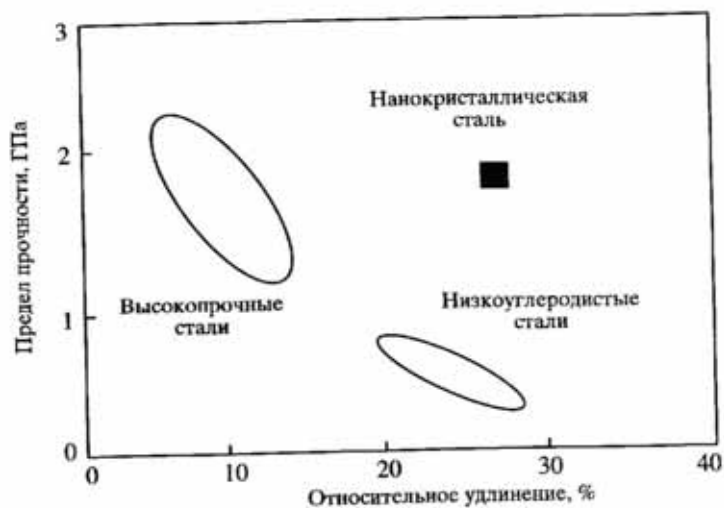


Рис. 7.1. Соотношение между прочностью и пластичностью для сталей
Нанокристаллическая сталь – аустенитная сталь 12X18H10T

рис. 7.1 представлены соотношения между прочностью и пластичностью для различных сталей. Из рисунка видно, что сталь с нанокристаллической структурой обладает наилучшим соотношением прочности и пластичности по сравнению с другими сталями.

Высокопрочные промышленные дисперсно-упрочненные алюминиевые сплавы имеют прочность при растяжении около 14% от теоретической прочности алюминия, которая равна 4,7 ГПа. Однако механизм дисперсионного упрочнения ограничен верхним пределом растворимости легирующих элементов в алюминии. Одним из методов увеличения вклада этого механизма упрочнения является использование аморфных фаз.

Алюминиевые сплавы, легированные редкоземельными и переходными металлами, содержащие 85–90 ат.% алюминия, могут быть полностью аморфизированы закалкой. Выделения нанокристаллов алюминия размером 3–10 нм приводит к значительному (около 50%) повышению прочности на растяжение (при сохранении достаточной пластичности) тонких лент из следующих сплавов: $\sigma_B \sim 1,6$ ГПа при комнатной температуре и $\sigma_B \sim 1$ ГПа при температуре 300 °С, что превышает прочность промышленных алюминиевых сплавов соответственно в 3 и 20 раз. Прочность при комнатной температуре составляет 33% от теоретической прочности алюминия. Износостойкость таких сплавов значительно превышает износостойкость промышлен-

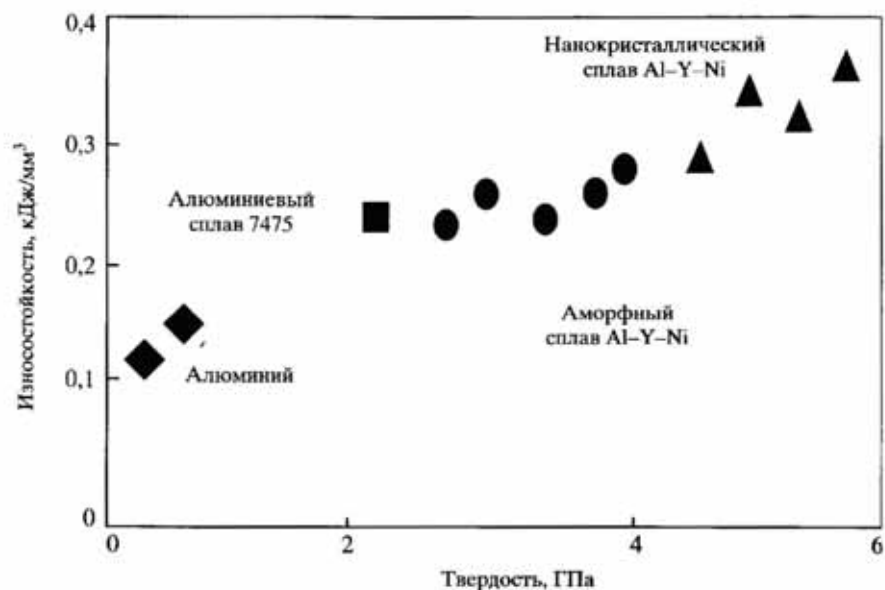


Рис. 7.2. Соотношение между износостойкостью и твердостью алюминиевых сплавов

ных. На рис. 7.2 представлено соотношение между износостойкостью и твердостью для чистого алюминия, алюминиевого сплава 7475, аморфного и нанокристаллического алюминиевых сплавов. Наибольшей износостойкостью обладает алюминиевый сплав с нанокристаллической структурой.

Массивные образцы алюминиевых сплавов, имеющие наиболее высокие прочностные свойства, изготовлены из аморфных порошков. Например, уменьшение размера зерна до 30 нм привело к росту прочности термически стабильного промышленного сплава 5083 на 30% при сохранении пластичности. Предел усталости сплава $Al_{94}Cr1Mg_3Cu_2$, полученного методом консолидации порошков, на 30–50% выше, чем у промышленных аналогов [7].

Методом консолидации аморфных порошков сплава $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ получены объемные образцы, имеющие высокие свойства при сжатии $\sigma_B = 1420$ МПа и $\delta = 1\%$. Получен жаропрочный алюминиевый сплав системы Al–Zr–Ni, имеющий при комнатной температуре $\sigma_B = 620$ МПа и $\delta = 12\%$, а при повышенных температурах его механические свойства в три раза выше свойств промышленных сплавов.

Значительно повысить прочностные свойства алюминиевых сплавов удалось также методом интенсивной пластической деформации. Еще А.П. Гуляев отмечал, что прессованные профи-



Рис. 7.3. Соотношения между прочностью и пластичностью для различных алюминиевых сплавов

1 – сплав системы Al-Mg-Li после интенсивной пластической деформации; 2 – компакты из порошков системы Al-Zr-Ni; 3 – сплав 5083; 4 – сплав системы Al-Mg-Cr-Zr после интенсивной пластической деформации; 5 – компакты из порошков аморфного сплава $Al_{83}Ni_5Y_8Co_2$

ли (прутки) обладают более высокой прочностью, чем листы (при практически одинаковой термической обработке). Однако измельчение зерна промышленного алюминиевого сплава 1560 (Al-6Mg-0,6Mn) методом интенсивной пластической деформации до 0,4 мкм привело к значительному падению вязкости разрушения до 110 кДж/мм² (в три раза) и пластичности δ до 17–20%, хотя и сопровождалось ростом σ_B до 420–440 МПа. На рис. 7.3 представлены соотношения между прочностью и пластичностью для различных алюминиевых сплавов [7].

Сочетанием теплого равноканального углового прессования с последующей термомеханической обработкой получены титан (BT-1) и его сплавы (BT-6 и BT-8) с мелкозернистой структурой, имеющие более высокие прочностные свойства, чем промышленные высокопрочные сплавы (рис. 7.4). Например, предел выносливости при постоянной амплитуде напряжения повышается более чем в два раза.

Наноструктурные титановые материалы обладают уникальными свойствами для медицинских применений в травматологии, ортопедии и стоматологии, а также для использования наноструктурного нитинола в изделиях с эффектом памяти формы.

Равноканальное угловое прессование алюминиевых сплавов приводит к росту прочности в 1,5–2 раза и пластичности в 2–4

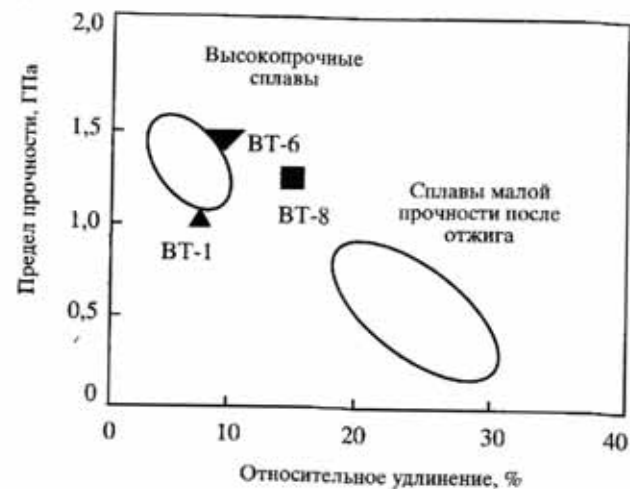


Рис. 7.4. Соотношение между прочностью и пластичностью для титановых сплавов

раза. Высокоскоростная сверхпластичность алюминиевых сплавов может быть использована для формования изделий сложной формы.

Интерметаллидные сплавы на основе алюминидов титана являются перспективными материалами для применения в авиационно-космической промышленности благодаря их высокой жаропрочности, жаростойкости, высокой удельной прочности и модулю упругости. Недостатком алюминидов титана является низкая пластичность. Универсальным подходом к повышению технологических свойств алюминидов титана является уменьшение размера кристаллитов. Интерметаллиды с нанокристаллической структурой обладают лучшими технологическими свойствами: значительно более широкой областью вязкого разрушения, существенно пониженной (на 200–400 °C) температурой сверхпластичности и возможностью изготовления листовых и фольговых заготовок.

Применение магнитомягких сплавов на основе железа ведет к уменьшению потерь при передаче энергии вследствие малого размера зерен (до размера магнитных доменов) и также за счет влияния поверхностных эффектов на магнитные свойства.

Высокодмпфирующие сплавы. Сплавы на основе алюминия и железа с аморфно-нанокристаллической структурой обладают наиболее высокими демпфирующими характеристиками, повышающими долговечность деталей, подвергающихся циклическим нагрузкам, что позволяет использовать эти сплавы в ряде изделий авиационно-космической техники и медицины.

Высокопрочная керамика. Одним из перспективных способов повышения пластичности и вязкости разрушения керамических материалов является наноструктурирование.

Некоторые свойства наноматериалов пока еще недостаточно используют. Например, высокие механические и многофункциональные свойства нанометаллов должны быть использованы в МЭМС (микроэлектромеханические системы), которые изготавливаются из деталей размером в несколько микрон. В случае использования обычных поликристаллов границы зерен будут пересекать деталь и снижать ее надежность.

Разработан нанопористый материал на основе волокнистого оксида алюминия. Материал обладает развитой поверхностью, высокой адсорбционной способностью, нетоксичен и биосовместим с тканями человека, что позволяет применять его в медицинских целях для активной сорбции токсичных выделений [15].

Прогнозируется широкое использование нанометаллов в микросистемах, включая МЭМС, биоМЭМС, наноэлектромеханические системы (НЭМС), оптические, электронные, электрохимические микросистемы для многофункциональных устройств и систем химического и биологического анализа (детектирования), производство текстиля, химический синтез, хранение и преобразование энергии. Здесь производство микродеталей (микрошестеренок, микропружин, сложных форм и др.) из нанометаллов будет предопределять успех.

Четвертое направление – создание наноструктурированной поверхности металлических материалов.

Сплавы на основе железа, дисперсионно упрочненные тугоплавкими термодинамически стабильными карбидами, нитридами, оксидами, образующимися в системах Fe–Me_(III,IV,V)–C(N,O), являются перспективными материалами для высокоплотной магнитной записи (магнитная электроника). Пленки сплавов Fe–Zr–N, полученные методом реактивного магнетронного напыления, имеют высокую индукцию насыщения (вплоть до 1,8 Т) и рекордно низкую коэрцитивную силу (4–6 А/м).

Наноструктурные покрытия обладают значительно повышенными трибологическими свойствами, высоким сопротивлением износу, пониженным коэффициентом трения, повышенной коррозионной стойкостью. Улучшение свойств обусловлено повышенной дисперсностью структуры в сравнении с микроструктурой с микронным размером зерна. Возможно организовать экологически рациональный производственный процесс нанесения покрытий.

К настоящему времени разработаны различные физические, механические и химические способы обработки (наноструктури-

рования) поверхности металла с целью создания наноструктуры. Наличие поверхностного наноструктурного слоя приводит к улучшению трибологических свойств, уменьшению трения, изменению химических свойств поверхности – повышению коррозионной стойкости, повышению биосовместимости материалов.

Литература

1. *Hautojarvi J.* Market development for nanostructured metal-based powders. Seminar "Nanotechnology – turning nanoscience into business". Helsinki, 2005. <http://www.helsinki.fi>.
2. *Левина Д.А., Чернышев Л.И., Михайловская Н.В.* Порошковая металлургия преодолевает экономические трудности // Порошковая металлургия. 2005. № 1/2. С. 117–125.
3. *Gell M.* Application opportunities for nanostructured materials and coatings // Mater. Sci. and Eng. 1995. A204. P. 245–251.
4. *Архинов С.Е., Ларионов А.Г., Терехов А.Л.* Повышение долговечности трущихся деталей автотракторной техники на основе достижений трибологии // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы V Всероссийской конференции, 9–30 октября 2000 г., Екатеринбург. М.: МИФИ, 2000. С. 339–340.
5. *Иванов Г.В., Сурков В.Г., Восьмериков А.В.* Перспективы практического применения электровзрывных нанопорошков в процессах каталитического окисления и синтеза углеводородов // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы V Всероссийской конференции, 9–13 октября 2000 г., Екатеринбург. М.: МИФИ, 2000. С. 308.
6. *Альмов М.И., Зеленский В.А.* Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. 53 с.
7. *Лякишев Н.П., Альмов М.И., Добаткин С.В.* Объемные наноматериалы конструкционного назначения // Металлы. 2003. № 3. С. 3–16.
8. *Диденко А.Н., Зверев Б.В.* СВЧ-энергетика. М.: Наука, 2000. 264 с.
9. *Волович В.И., Дерягин Б.В., Казаков М.Е.* УД металлы в промышленности и технике. М.: Эльф-М, 1998. 64 с.
10. *Тихомиров И.А., Каренгин А.Г., Губайдуллина Т.А.* Физико-химические и каталитические свойства ультрадисперсного порошка оксида меди // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всероссийской конференции, 29 июня – 3 июля 1998 г., Обнинск, Калужской обл. М.: МИФИ, 1998. С. 241–242.
11. *Грязнова А.Н., Климентенк О.П., Ильин А.П., Козик В.В.* Влияние УДП металлов на окисление дисперсного циркония // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы V Всероссийской конференции, 9–13 октября 2000 г., Екатеринбург. М.: МИФИ, 2000. С. 247.
12. *Фальковский В.А., Клячко Л.И.* Твердые сплавы. М.: Руда и металлы, 2005. 415 с.
13. *Пулс Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
14. *Лякишев Н.П., Бродов А.А., Казакова Т.И., Молотиллов Б.В.* Оценка экономической эффективности использования конструкционных наноматериалов // Сталь. 2006. № 5. С. 119–122.
15. *Ульянова Т.М., Тутова Л.В.* Функциональный нанопористый материал на основе волокнистого оксида алюминия // Перспект. материалы. 2005. № 2. С. 28–33.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время становится возможным формировать наноструктуры, которые позволяют существенно улучшить свойства материалов (в несколько раз, а в ряде случаев – на порядок и более). Это, в свою очередь, позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с такими эксплуатационными параметрами, которые недостижимы при использовании традиционных материалов.

Например, повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности позволит: увеличить надежность и долговечность машин и конструкций, уменьшить расход металла на изготовление машин и конструкций, увеличить полезную грузоподъемность различных видов транспорта, увеличить скорость движения машин, уменьшить расход топлива и загрязнение окружающей среды.

Получение наноматериалов с повышенными в 2–3 раза демпфирующими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий космической и медицинской техники.

Титановые наноматериалы и никелид титана являются весьма перспективными для применения в медицине вследствие их полной биосовместимости с живой тканью человеческого организма.

В ближайшее время предполагается разработать конструкционные и специальные функциональные наноматериалы с уровнем прочностных и других физико-химических свойств (в 2–3 раза превышающих уровень лучших отечественных и зарубежных аналогов) применительно к требованиям авиакосмической, электротехнической, электронной, химической, инструментальной промышленности, вычислительной, сенсорной и медицинской техники, систем экологической безопасности.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Литература	10
Глава 1. Методы получения наноматериалов	12
Литература	19
Глава 2. Методы получения и свойства нанопорошков	21
2.1. Плазмохимический метод.....	22
2.2. Электрический взрыв проводников.....	25
2.3. Метод испарения и конденсации	26
2.4. Левитационно-струйный метод.....	28
2.5. Метод газофазных реакций.....	29
2.6. Разложение нестабильных соединений	30
2.7. Метод криохимического синтеза.....	33
2.8. Золь-гель метод.....	35
2.9. Химико-металлургический метод (метод осаждения из растворов).....	35
2.10. Гидротермальный синтез.....	40
2.11. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).....	40
2.12. Механосинтез.....	41
2.13. Электролитический метод.....	42
2.14. Микроэмульсионный метод	43
2.15. Жидкофазное восстановление	44
2.16. Ударно-волновой или детонационный синтез.....	45
2.17. Кавитационно-гидродинамический, ультразвуковой, вибрационный методы	45
2.18. Метод получения нанопорошков диспергированием объемных материалов путем фазовых превращений в твердом состоянии	46
2.19. Методы воздействия различными видами излучений.....	46
2.20. Гидридно-кальциевый метод.....	47
2.21. Технология конверсионного распыления	48
2.22. Влияние режимов синтеза на минимальный размер металлических наночастиц	48
Литература	57
Глава 3. Свойства наночастиц.....	65
3.1. Структурные и фазовые превращения	70
3.2. Параметры решетки.....	72
3.3. Фононный спектр и теплоемкость.....	73
3.4. Температура плавления и поверхностное натяжение наночастиц.....	74
3.5. Магнитные свойства.....	79
3.6. Оптические свойства	82
3.7. Реакционная способность	84
3.8. Механические свойства.....	85
Литература	86

Глава 4. Особенности уплотнения нанопорошков	89
4.1. Одноосное статическое прессование	90
4.2. Прессование in situ	95
4.3. Динамическое прессование.....	95
4.4. Всестороннее (изостатическое) прессование	98
4.5. Ультразвуковое компактирование.....	102
4.6. Интенсивная пластическая деформация	103
4.7. Прокатка лент	103
Литература	104
Глава 5. Спекание нанопорошков без давления	106
5.1. Кинетика спекания нанопорошков	107
5.2. Механизмы спекания нанопорошков.....	118
5.3. Основные закономерности спекания в присутствии жидкой фазы.....	126
5.4. Начальная стадия спекания нанопорошков.....	127
5.5. Методы спекания нанопорошков без давления	135
Литература	136
Глава 6. Спекание нанопорошков под давлением	139
Литература	152
Глава 7. Перспективные наноматериалы и нанотехнологии	154
Литература	165
Заключение	166

Научное издание

Алымов Михаил Иванович

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Утверждено к печати Ученым советом Института металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*

Зав. редакцией *М.В. Грачева*. Редактор *И.И. Невская*
Художник *Е.А. Швейко*. Художественный редактор *Ю.И. Духовская*
Технический редактор *О.В. Аредова*
Корректоры *Г.В. Дубовицкая, Т.А. Печко*

Подписано к печати 27.08.2007. Формат 60 × 90 1/16. Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 10,5. Усл.кр.-отг. 11,0. Уч.-изд.л. 11,0. Тип. зак. 1748

Издательство "Наука" 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
E-mail: secret@naukaran.ru www.naukaran.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП "Типография "Наука"
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12