

**Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева»  
(Самарский университет)**

**М.И. АЛЫМОВ, А.Ф. ГРЕЧНИКОВА, Е.А. НОСОВА**

**СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Самара  
Издательство Самарского научного центра Российской академии наук  
2018**

**Рецензенты:** д-р. техн. наук В.Н. Санин  
к-т. техн. наук доцент И.Ю. Рощупкина

*Рекомендовано редакционно-издательским советом  
федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования  
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»  
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по основным образовательным  
программам высшего образования по направлению подготовки 280302 «Наноинженерия».*

**А-55 Алымов М.И., Гречникова А.Ф., Носова Е.А. Свойства и технологии получения нанокристаллических материалов: учебное пособие.** – Самара: Издательство Самарского научного центра РАН, 2018. – 60 с.

ISBN 978-5-93424-812-4

Представлены материалы по видам классификации наноматериалов. Приведены сведения о способах получения порошковых и объёмных наноструктурированных материалов. Показано влияние наноструктурного состояния на физические и механические свойства наноматериалов на основе металлических сплавов. Изложены сведения о возможных сферах применения наноматериалов.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 22.03.02 «Металлургия», 15.03.01 «Машиностроение», 28.03.02 «Наноинженерия».

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>4</b>
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 1: .....	7
<b>2. СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ.....</b>	<b>8</b>
2.1. СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ .....	11
2.2. ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ .....	12
2.3. ФОНОННЫЙ СПЕКТР И ТЕПЛОЕМКОСТЬ .....	14
2.4. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ .....	15
2.5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА .....	16
2.6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	18
2.7. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.....	21
2.8. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	22
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 2: .....	22
<b>3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ.....</b>	<b>23</b>
3.1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ .....	24
3.2. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КАЧЕСТВОМ НАНОПОРОШКОВ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ МЕТОДОВ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ .....	29
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 3: .....	31
<b>4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ....</b>	<b>32</b>
4.1. КОНСОЛИДАЦИЯ НАНОПОРОШКОВ .....	33
4.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ .....	43
4.3. МЕТОДЫ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ.....	44
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 4: .....	48
<b>5. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ ....</b>	<b>49</b>
5.1. МОДУЛИ УПРУГОСТИ.....	49
5.2. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ .....	49
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 5: .....	54
<b>6. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>55</b>
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВЕ 6: .....	58
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>59</b>

# 1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Наука о свойствах и закономерностях поведения объектов (тел, частиц) размером более 100 нм к настоящему времени вполне сформировалась. Область объектов нанометрового масштаба размером примерно от 1 до 100 нм, которая в значительной степени определяет свойства массивных материалов, является предметом исследования порошковой металлургии наноматериалов.

Существует несколько определений наноматериалов. В соответствие с физическим определением для наноматериалов наибольший размер одного из структурных фрагментов равен либо меньше размера, характерного для выбранного физического явления. Например, для прочностных свойств таким объектом может являться размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств – размер однодоменного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов. По физическому определению наноматериалов предельные значения размеров структурных элементов различны для разных свойств и материалов.

Наиболее простое определение наноматериалов связано с геометрическими размерами их структуры. Материалы с характерным размером микроструктуры **от 1 до 100 нм** называют **наноструктурными** (нанофазными, нанокристаллическими) материалами или **супрамолекулярными** твердыми телами. Следует добавить, что разориентировка между структурными элементами в наноматериалах должна быть высокоугловой, т.е. речь идет о зёрненной структуре с высокоугловыми границами. 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 с размером зерен менее 100 нм, хотя бы в одном измерении.

**Нанодисперсии** состоят из однородной среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) и **наноразмерных включений**, распределенных в этой среде и изолированных друг от друга. Расстояние между включениями может меняться от десятков нанометров до долей нанометров (для нанопорошков). **Наночастица** – это нульмерный нанообъект, у которого все характерные линейные размеры менее 100 нм. Термин "**кластер**" применяют так-

же 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, тонкопленочные структуры, слои частиц и др., для которых два размера на порядок и более превышают третий размер, лежащий в нанодиапазоне.

Новые проблемы и задачи создания материалов с заданными свойствами могут быть успешно решены методами порошковой металлургии, первое сообщение о которой опубликовано в 1827 году П.Г. Соболевским. Он впервые предложил метод переработки губчатой платины в плотные ковкие заготовки прессованием её в нагретом состоянии. В современной порошковой металлургии этот способ получил название горячего прессования. Преимуществами порошковой металлургии является возможность создания композиционных материалов с особыми свойствами, а также безотходность.

Порошковая металлургия нанокристаллических материалов является технологией обработки неорганических порошков, средний размер частиц которых менее 100 нм.

По **физической классификации** наноматериалов предельные значения размеров структурных элементов различны для разных свойств и материалов. В **табл.1** приведены расчетные значения размеров частиц и зерен, в которых отсутствуют призматические дислокационные петли и краевые дислокации [1]. Следовательно, размер бездефектных частиц значительно больше размера бездефектных зерен в поликристаллах и критерий «наноразмерности» отличен для частиц и зерен, если следовать физической классификации.

Таблица 1.

**Расчетные значения размеров бездефектных частиц и зерен, нм**

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

По **геометрической классификации**, представленной на **рис.1**, можно выделить нанодисперсии (кластеры и частицы), многослой-

ные и волокнистые материалы, наноструктурные покрытия и пленки, а также объемные наноструктурные материалы [2].

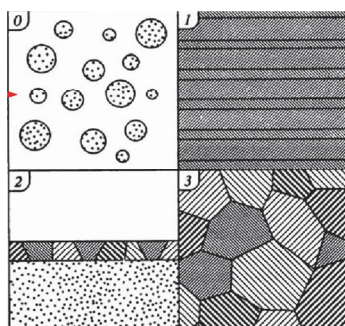


Рис.1. Классификация наноматериалов:

- 0 – атомные кластеры и частицы;
- 1 – многослойные и волокнистые материалы;
- 2 – наноструктурные покрытия и пленки;
- 3 – объемные наноструктурные материалы

С уменьшением размера зерен объемная доля границ раздела, включая границы зерен и тройные стыки зерен, увеличивается, их влияние на свойства наноматериалов возрастает. На рис.2 представлены расчетные зависимости объемных долей границ раздела  $\Delta V$ , границ зерен  $\Delta V_{ГЗ}$  и тройных стыков  $\Delta V_{ТС}$  (с учетом того, что  $\Delta V = \Delta V_{ТС} + \Delta V_{ГЗ}$ ) от размера зерна при толщине границы зерен 1 нм [3].

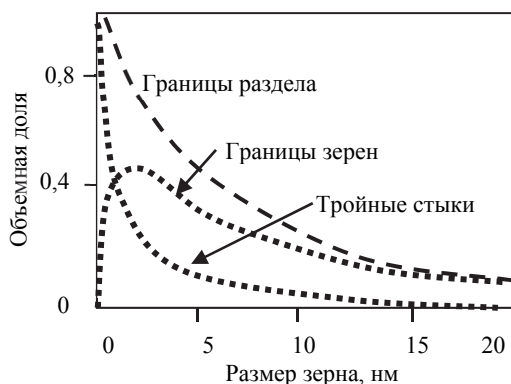


Рис.2. Зависимость объемной доли границ зерен и тройных стыков от размера зерна (при толщине границы зерна 1 нм)

С уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты увеличивается от 0,3 до 87,5%. Объемные доли межзеренной компоненты и внутризёренной компоненты

равны (т.е. по 50%) при размере зерна около 5 нм. Объемная доля тройных стыков значительно возрастает при размерах зерен менее 10 нм.

### **Контрольные вопросы к главе 1:**

1. Дайте определение терминам наноматериалы, нанотехнологии и nanoиндустрия.
2. Какие классификационные признаки существуют для наноматериалов?
3. Чем характеризуется дисперсность материала?
4. Дайте определение удельной поверхности порошка.
5. Каков размер частиц нанопорошков?
6. Как изменяется объемная доля границ зерен и тройных стыков от размера зерна?

## 2. СВОЙСТВА ИЗОЛИРОВАННЫХ 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.

При минимизации объема и максимизации плотности наночастицы, имеющей форму, близкую к сферической, и обладающей плотноупакованной структурой для объемных тел, можно вывести количество атомов в частице, называемые магическими структурными числами.

Для материалов с ГЦК решеткой наименьшая из теоретически возможных частиц состоит из 13 атомов. Такая частица называется кубоктаэдром и состоит из 14 граней – 6 квадратных граней и 8 граней в форме равностороннего треугольника. 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 большие наночастицы, которые образуют ряд кластеров с суммарным числом атомов  $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561$  и т.д., которые называются структурными магическими числами. Для  $n$  слоев количество атомов  $N$  в такой ГЦК частице определяется по формуле:

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

где число атомов на поверхности  $N_{нов}$  определяется по формуле:

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

Для каждого значения  $n$  в табл. 2 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.



Таблица 2.

**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
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

На [рис.3](#) представлен 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. 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,...

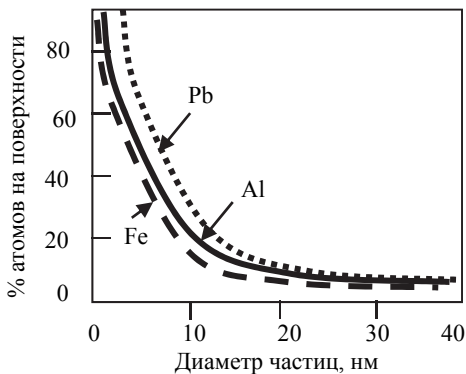


Рис.3. График зависимости доли атомов на поверхности частицы от ее диаметра для частиц Fe, Pb и Al

ГЦК наночастицы чистых металлов, такие как Au<sub>55</sub>, обычно очень реакционно способны и имеют малое время жизни. Их можно стабилизировать лигандами ((от лат. ligo – связываю), нейтральными молекулами, ионами или радикалами, связанными с центральным атомом комплексного соединения. Например, лигандами могут быть ионы (H-, NO<sub>3</sub>-, NCS-и др.), неорганические молекулы (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Sn, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и др.), добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность. Наночастицы Au<sub>55</sub> изучались в лиганд-стабилизированном виде Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> с диаметром ~ 1,4 нм, где PPh<sub>3</sub> - органическая группа. В качестве примеров больших кластеров с магическими числами можно привести соединения Pt<sub>309</sub>(1,10-фенантролин)<sub>36</sub>O<sub>30</sub> и Pd<sub>561</sub>(1,10-фенантролин)<sub>36</sub>O<sub>200</sub>.

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. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы и порождают электронные магические числа. Их кристаллические структуры отличаются от ГЦК.

Меньшие кластеры определяются электронной структурой, а большие – структурой кристаллической решетки.

## 2.1. Структурные и фазовые превращения

Развитая поверхность изолированных наночастиц оказывает значительное влияние на их свойства. Наблюдаются размерные эффекты термодинамических величин. В случае наночастиц необходимо учитывать также зависимость поверхностного натяжения от размеров частиц. Влияние поверхностной энергии сказывается, в частности, на термодинамических условиях фазовых превращений. В наночастицах могут возникать фазы, которые не существуют в данном веществе в массивном состоянии. С уменьшением размера частиц вклад поверхности  $G_s$  в полную свободную энергию частицы  $G=G_v+G_s$  (где  $G_v$  - объемный вклад) увеличивается. Если в массивных образцах при некоторой температуре устойчива фаза 1, т. е.  $G_v(1) < G_v(2)$ , то при уменьшении размера с учетом  $F_s$  может оказаться, что

$$G_v(2)+G_s(2) \leq G_v(1)+G_s(1) \quad (3)$$

и при достаточно малых размерах частицы устойчивой будет фаза 2.

Поскольку поверхностная энергия является заметной величиной по сравнению с объемной, то для понижения полной энергии системы более выгодна такая деформация кристалла, при которой 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 гранецентрированная кубическая (ГЦК) или гексагональная плотноупакованная (ГПУ) структуры, что и наблюдается экспериментально. Так, электронографическое исследование нанокристаллов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама размером 5-10 нм показало, что они имеют ГЦК- или ГПУ-структуру, тогда как в обычном состоянии эти металлы имеют объемно центрированную кубическую ОЦК решетку [4]. В наночастицах бериллия и висмута найдены кубические фазы, хотя в массивном состоянии эти элементы имеют ГПУ-решетку.

Уменьшение размера частиц некоторых элементов (Fe, Cr, Cd, Se) приводило к потере кристаллической структуры и появлению аморфной структуры. Понижение поверхностной энергии частицы может происходить путем не только полного изменения ее кристаллической структуры, но и некоторой деформации структуры. Например, малые частицы могут иметь множественно двойниковую структуру, которая в массивных образцах существует только как метастабильная [5].

## 2.2. 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 [5], что уменьшение диаметра частиц алюминия от 20 до 6 нм приводит к снижению периода решетки на 1,5% (рис.4).

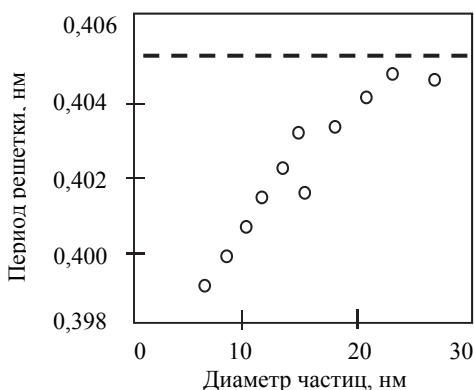


Рис.4. Зависимость периода решетки от диаметра наночастиц алюминия. Пунктирной линией показано значение периода решетки массивного крупнозернистого алюминия

Уменьшение параметров решетки примерно на 0,1% установлено при уменьшении диаметра частиц серебра и золота от 40 до 10 нм (рис.5).

Для химических соединений наблюдается не только уменьшение параметра решетки, например, для нитрида титана, но и увеличение. Наблюдали увеличение периода решетки оксида церия  $\text{CeO}_2$  с уменьшением размера частиц от 25 до 5 нм (рис.6).

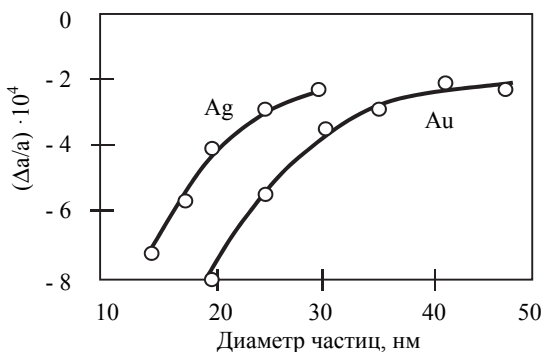


Рис.5. Относительное изменение периода решетки  $\Delta a/a$  в зависимости от диаметра наночастиц золота и серебра

Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц по сравнению с массивным веществом является отсутствие компенсированности межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри частицы. Следствием этого будет сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т. е. поверхностная релаксация.

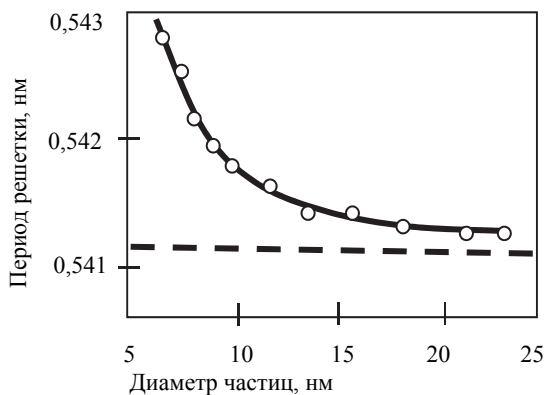


Рис.6. Зависимость периода решетки  $a$  от диаметра наночастиц оксида церия. Пунктирной линией показано значение периода решетки массивного крупнозернистого оксида церия

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 [6]. 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.

### 2.3. 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, температуру 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  $\omega_{\text{мин}} \sim c/2d$ , где  $c$  - скорость звука; в массивных образцах такого ограничения нет. Численная величина  $\omega_{\text{мин}}$  зависит от свойств вещества, формы и размеров частицы. Можно ожидать, что уменьшение размера частиц должно смещать фононный спектр в область высоких частот. Особенности колебательного спектра наночастиц в первую очередь будут отражаться на теплоемкости.

На [рис.7](#) 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 [7].

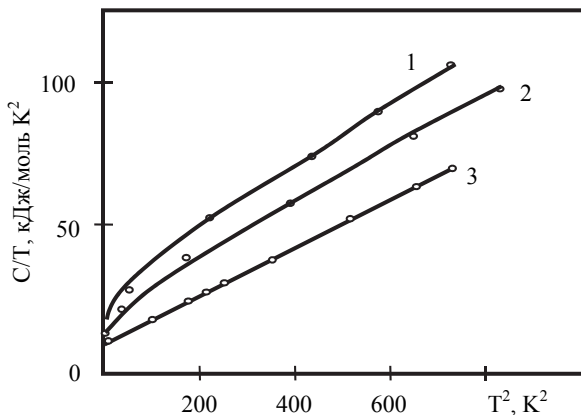


Рис.7. Температурная зависимость теплоемкости наночастиц палладия диаметром 3 нм (1) и 6,6 нм (2) и массивного палладия (3)

## 2.4. Температура плавления

Экспериментальное понижение температуры плавления малых частиц наблюдалось для наночастиц Sn, Pb, In, Ag, Cu, Al, Bi, Ga, Au [7]. 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.8).

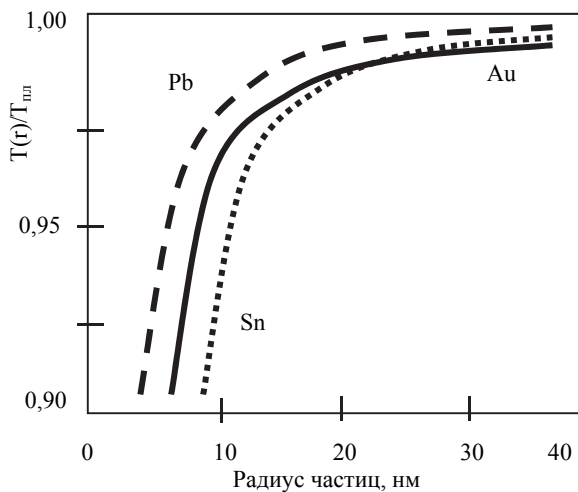


Рис.8. График зависимости отношения температуры плавления наночастицы  $T(r)$  к температуре плавления объемного материала  $T_{пл}$  от радиуса частицы  $r$  для наночастиц свинца, олова и золота

## 2.5. Магнитные свойства

Электрон в атоме можно рассматривать как точечный заряд, вращающийся вокруг ядра, хотя, строго говоря, это утверждение не верно и может привести к ошибочным предсказаниям некоторых свойств. Электрон при таком движении обладает угловым или вращательным моментом и создает магнитное поле (за исключением  $s$ -состояния). Картина магнитного поля при таком движении сходна с полем стержневого магнита. Говорят, что электрон обладает орбитальным магнитным моментом. Существует и другой вклад в магнитный момент, возникающий вследствие того, что электрон имеет спин. В классическом рассмотрении электрон можно представить себе как сферический заряд, вращающийся вокруг некоей оси. Таким образом, для получения полного магнитного момента электрона следует сложить спиновый и орбитальный магнитные моменты.

Полный магнитный момент атома получается векторным суммированием моментов всех его электронов и ядра [8]. В первом приближении ядерным магнитным моментом можно пренебречь ввиду его малости. На энергетических уровнях, занятых четным количеством электронов, магнитные моменты последних попарно противоположны, так что полный момент атома равен нулю. Таким образом, большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента. Однако существуют ионы переходных элементов, таких как железо, марганец и кобальт, у которых внутренние  $d$ -орбитали заполнены лишь частично, а, следовательно, эти атомы обладают ненулевым магнитным моментом. Кристаллы из таких атомов могут быть ферромагнитными, если магнитные моменты всех атомов направлены одинаково. В кластере магнитный момент каждого атома взаимодействует с моментами других атомов, что может выстроить все моменты в одном направлении по отношению к какой-либо оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным ненулевым магнитным моментом; говорят, что он намагничен.

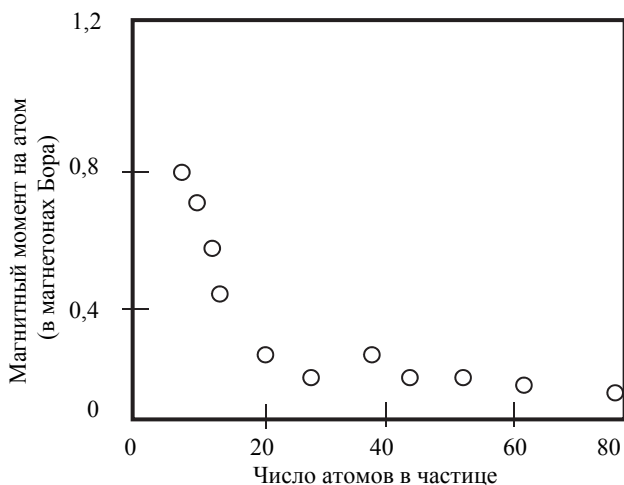
Однако измеренный магнитный момент магнитных частиц обычно оказывается меньше, чем ожидается при полностью однонаправленном положении элементарных моментов в кластере [9]. Атомы в кластере колеблются, причем энергия колебаний увеличивается с ростом температуры. Эти колебания вызывают некоторое разупорядочивание магнитных моментов отдельных атомов класте-



ра, так что его полный магнитный момент становится меньше, чем он был бы в случае строго параллельного положения всех атомов.

Магнитный момент отдельного кластера взаимодействует с приложенным постоянным полем таким образом, что его расположение по полю становится более вероятным, чем против поля. Полный магнитный момент понижается при повышении температуры, точнее он обратно пропорционален температуре. Этот эффект называют **суперпарамагнетизмом**. Когда энергия взаимодействия магнитного момента кластера с приложенным магнитным полем больше энергии колебаний, усреднения из-за осцилляции не происходит, зато происходит усреднение из-за вращения кластера как целого. Такая ситуация называется магнетизмом в замороженных моментах [8].

Одно из наиболее интересных наблюдавшихся свойств наночастиц - это наличие полного магнитного момента у кластера, состоящего из немагнитных атомов. Например, кластеры рения демонстрируют отчетливое увеличение магнитного момента, если в них меньше 20 атомов [9]. На [рис.9](#) показана зависимость магнитного момента от размера кластера рения. Как видно из рисунка 9, магнитный момент велик при  $n$  меньше 15.



**Рис.9.** Зависимость магнитного момента наночастиц рения от количества атомов в частице

## 2.6. 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 [10]. Классическим объектом изучения оптических свойств дисперсных сред является золото. Еще Фарадей обратил внимание на совпадение цвета коллоидного раствора и пленки золота и высказал предположение о её 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  $\lambda$ . 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.

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. 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 исследования 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 колебания сглаживаются. Тем не менее, даже усредненное по ансамблю зна-

чение диэлектрической проницаемости отличается от такового для массивного вещества. Мнимая часть диэлектрической проницаемости обратно пропорциональна радиусу  $R$  частицы

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty}(\omega) + A(\omega)/R, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_{\infty}(\omega)$  - 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  $\varepsilon \sim 1/R$ . Размером частиц также определяются ширина полосы поглощения и форма низкочастотного края полосы поглощения. Другим размерным эффектом является смещение резонансного пика поглощения света.

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 [11].

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 (радиус ближайшей к ядру орбиты электрона атома водорода в модели атома, предложенной Нильсом Бором в 1913 г.) экситона меняется в широких пределах - от 0,7 нм для  $\text{CuCl}$  до 10 нм для  $\text{GaAs}$ . 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 смещени-

ем полосы поглощения в высокочастотную область. Этот эффект проявляется в голубом смещении экситонной полосы поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров [9]. На [рис.10](#) показаны оптические спектры наночастиц CdSe. 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.

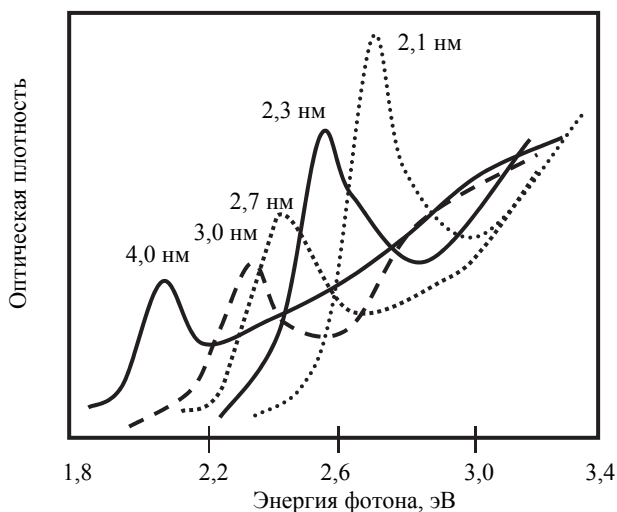


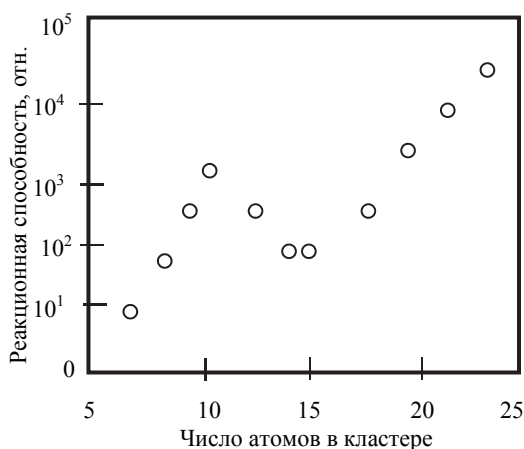
Рис.10. Оптические спектры поглощения наночастиц CdSe диаметром от 2,1 до 4,0 нм при 10К (указан средний диаметр частиц)

## 2.7. Реакционная способность

Из-за того, что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров. 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 кислородом. Такие результаты являются явным свидетельством зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них [10].

На [рис. 11](#) 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.

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.



**Рис. 11.** Скорость реакции газообразного водорода с наночастицами железа в зависимости от размеров частиц

## 2.8. Механические свойства

Уменьшение размера частицы во все большей части объема частицы приводит к удалению дислокаций из объема частицы. В табл.1 приведены расчетные значения размеров частиц и зерен, в которых отсутствуют призматические дислокационные петли и краевые дислокации [12]. Расчеты проводили по формуле:

$$d \leq \alpha \frac{Gb}{\sigma_{\text{П}}}, \quad (5)$$

где  $G$  - модуль сдвига,  $b$  - вектор Бюргерса,  $\sigma_{\text{П}}$  - напряжение Пайерлса,  $\alpha$  - численный коэффициент, определяемый видом границ раздела и видом дефекта. Причем, дислокации в поликристаллах с когерентными границами абсолютно стабильны.

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 [3]. 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.

Модуль Юнга углеродных нанотрубок 1,3-1,8 ТПа, что превышает модуль Юнга стали на порядок. Предел прочности углеродных нанотрубок составляет 45 ГПа, т.е. углеродные нанотрубки в 20 раз прочнее стали и являются самым прочным материалом в мире [11].

### Контрольные вопросы к главе 2:

1. Что называется размерным эффектом?
2. Какие свойства наночастиц показывают размерный эффект?
3. Что представляют собой магические числа кристаллических решёток?
4. Как изменяются физические свойства материалов с уменьшением размеров структурных единиц?
5. Как изменяются механические свойств с уменьшением размера зерна?

### 3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза нанопорошков (НП) с размером частиц от 1 до 100 нм. Совокупное мировое производство нанопорошков превосходит более нескольких тысяч тонн в год. Свойства НП во многом определяются физико-химическими условиями их синтеза. Расширение областей применения НП требует изучения и развития методов их получения. Общим принципом получения НП различными методами является сочетание высокой скорости образования центров зарождения частиц с малой скоростью их роста. 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.

Существуют различные классификации методов синтеза НП. Например, **методы получения НП** делят на две группы: **физические** и **химические**. К **физическим** методам относят, например, механическое измельчение, распыление, конденсацию из паровой фазы в вакууме или при пониженном давлении инертного газа. К **химическим** методам относят, например, метод электрического диспергирования с образованием коллоидов при электрическом разряде в жидкости, метод восстановления, метод осаждения.

По типу химических реакций, происходящих в ходе изменения фазового состава компонентов, процессы получения НП (как синтеза твердых наночастиц) можно классифицировать следующим образом:

а) процессы образования твердых наночастиц с участием паровой фазы:

- синтез в паровой фазе,

- процессы в паровой – жидкой – твердой фазе (конденсация паров с образованием жидкой фазы и последующем ее затвердевании),

- взаимодействие паровой и твердой фазы;

б) взаимодействие в твердой фазе;

в) процессы образования твердых наночастиц с участием жидких фаз: осаждение, золь-гель метод.

**Методы** получения НП можно также разделить **по временному принципу**: непрерывные и циклические. К **циклическим** методам можно отнести, например, метод восстановления (в лодочках), метод гидротермального синтеза. К **непрерывным** методам можно отнести метод электрического взрыва проводников, метод испарения – конденсации. Для массового производства НП более приемлемы непрерывные методы.

### 3.1. Методы синтеза и свойства нанопорошков

Метод *испарения - конденсации* заключается в испарении металлов, сплавов и других материалов и последующей конденсации атомов (кластеров) в условиях контроля температуры и атмосферы. Для получения наночастиц предпочтительной является атмосфера инертного газа, позволяющая увеличить (по сравнению с вакуумом) скорость охлаждения частиц. Эти методы делятся по способу испарения материала, а состояние, в котором находится исходный материал (слиток, порошок, проволока) и среда, в которой происходит конденсация пара (инертные газы, азот, метан и др.), могут быть различными. 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. Распределение частиц по размерам (от 5 до 100 нм) обычно широкое (логарифмически-нормальное), обусловленное их коалесценцией, и зависит от давления газа и паров металла (способа и температуры нагревания)

Этим способом получены аморфные ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) и кристаллические ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) оксидные порошки, порошки металлов Ag и Pd со средним размером частиц от 10 до 100 нм. 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 [13].

Важной особенностью *левитационно-струйного* метода является испарение металла в потоке инертного газа, например, из непрерывно подпитываемой и разогреваемой высокочастотным электромагнитным полем жидкой металлической капли. С увеличением скорости потока газа средний размер частиц уменьшается от 500 до 10 нм, при этом распределение частиц по размеру сужается. Были получены НП Mn с размером частиц (ромбической формы) от 20 до



300 нм, Sb с аморфной структурой и средним размером частиц 20 нм и др. НП.

При *электрическом взрыве проводников* материал проволоки при прохождении по нему мощного импульса тока разрушается, в результате чего образуются частицы размером от 5 нм до 1 мм, часть материала проволоки может испариться, а другая часть разлетается в виде жидких капель. Из первой фазы за счет процесса конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малого размера. Размер частиц существенно зависит от плотности введенной в проводник энергии и скорости ее ввода. Этим методом можно получать металлические и оксидные НП.

Большое распространение получил *плазмохимический* метод, для которого нагрев и испарение материала происходят в струе плазмы. Достоинством метода является возможность получения НП тугоплавких металлов W, Mo, Nb, Ta и др. со средним размером частиц от 100 до 10 нм, а также соединений (карбиды, нитриды, карбонитриды, оксиды, бориды и силициды) [6]. Метод включает в себя следующие процессы: генерацию плазмы, смешение сырья с плазмой, нагрев сырья, химическую реакцию, образование и рост частиц, охлаждение. Вследствие высокой температуры плазмы, особых газодинамических и теплофизических условий в плазмохимическом реакторе, все физико-химические процессы при плазменной обработке исходного сырья (нагрев, испарение, термическое разложение, химическое взаимодействие, образование зародышей и рост частиц) протекают с высокими скоростями за промежутки времени порядка 0,01-0,001 с. Сырье используют в газообразном, жидком (растворы солей) и твердом (в виде порошка) состоянии. Выбор сырья определяется требованиями, предъявляемыми к целевому продукту, а также особенностями технологической схемы его получения. Распределение частиц по размерам, как видно на [рис.12](#), удовлетворяет нормальному логарифмическому закону, удельная поверхность составляет 13 – 28 м<sup>2</sup>/г [15].

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.

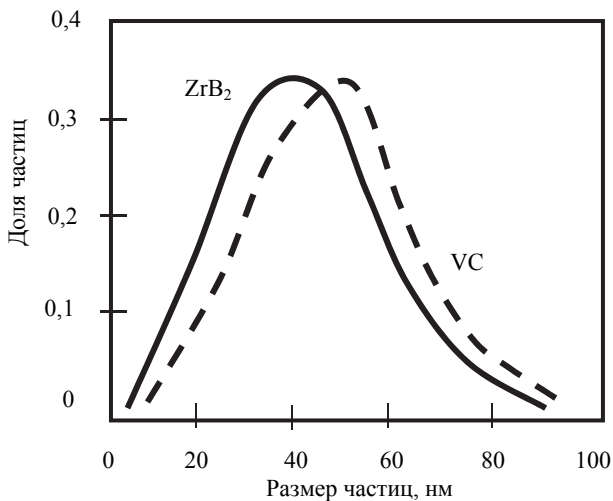


Рис. 12. Распределение по размерам частиц диборида циркония и карбида ванадия, полученных плазмохимическим методом

К плазмохимическому методу достаточно близко примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей газовой смеси.

*Электролитический* метод используют для синтеза металлических порошков (Fe, Ni, Cu и других), которые выделяются в виде осадка на катоде. Подбором электролита и электрических характеристик возможно варьирование порошка по размерам. В зависимости от режима получения и состава электролита порошок может иметь различную форму, включая многогранники или иголки.

*Криохимический* метод синтеза порошков включает в себя растворение солей, быстрое замораживание полученного раствора, сублимацию растворителя и далее, при получении оксидов, термическое разложение продуктов криохимического синтеза. Преимуществом данного метода является возможность получения гомогенных порошков сложного состава.

Одним из перспективных способов получения НП является *разложение нестабильных соединений* [16]. Спиртовые производные металлов (алкоголяты) нашли в настоящее время применение в качестве исходных веществ для получения оксидных НП. Оксиды получают в результате реакций термоллиза, окисления и гидролиза. Высокая чистота образующихся оксидов определяется возможностью глубокой очистки алкоголятов от соединений других метал-

лов ввиду их летучести и растворимости в органических растворителях. Размер частиц конечного продукта является компромиссом двух процессов - разложения и спекания частиц конечного продукта. Термическое разложение в среде водорода оксалатов металлов позволяет получать НП Ni, Cu, Ag, Pb и Cd, оксиды  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Распределение по размерам частиц нанопорошка серебра, полученного быстрым разложением азида серебра, показано на рис.13.

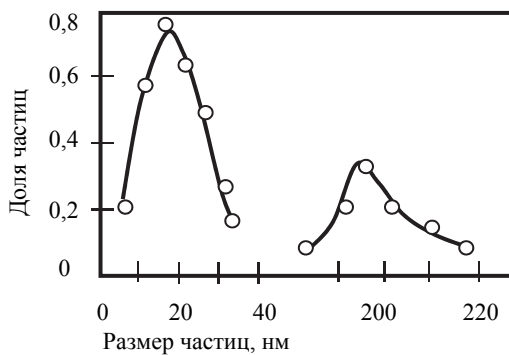


Рис.13. Распределение по размерам частиц нанопорошка серебра, полученного быстрым разложением азида серебра

Одним из наиболее изученных методов получения НП является *химическое осаждение 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 гидроокиси. В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака, углекислый аммоний, щавелевую кислоту, оксалат аммония, а в качестве осаждаемых веществ предпочтительно использовать растворимые азотнокислые соли. Метод позволяет получать оксидные НП или, после термообработки в восстановительной среде, НП металлов. Основными недостатками метода является использование больших объемов, значительное содержание примесей, заметный рост частиц в процессе синтеза, значительный разброс частиц по размерам.

Другим перспективным методом является *золь-гель процесс*, разработанный для оксидной керамики [11]. Процесс включает в себя приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаи-

модействие с последующим гидролизом, после чего следует конденсационная полимеризация с дальнейшим гидролизом. 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%), однородностью и разнообразием получаемых порошков.

Метод *химического (или жидкофазного) восстановления* из растворов применим, в основном, к таким металлам как Cu, Ag, Ni, имеющим невысокие значения восстановительного потенциала. Метод заключается в приготовлении раствора органической соли соответствующего металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок металлического порошка, причем порошки имеют размер части 20-40 нм и узкое фракционное распределение.

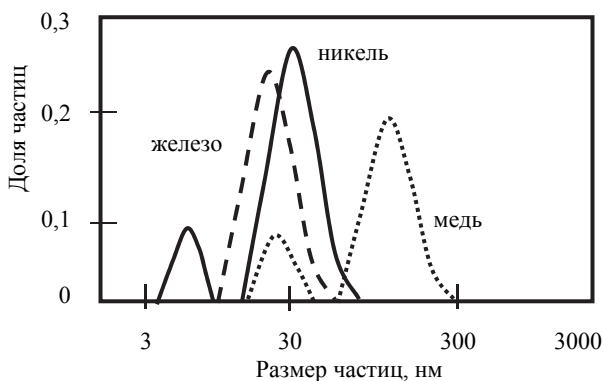
Способ *газофазных реакций* заключается в использовании химических реакций паров соединений металлов, гомогенном образовании зародышей из газовой фазы и дальнейшем их росте. При этом можно использовать реакции термического разложения соответствующих газообразных соединений на твердые и газообразные вещества. В качестве исходного сырья в основном применяются хлориды металлов, а также оксихлориды, алкоксиды и алкильные соединения. Размер получаемых частиц зависит от температуры пламени или плазмы и скорости охлаждения. На этом способе основаны сухие химические процессы, в которых конверсия  $UF_6$  в  $UO_2$  осуществляется для получения нанопорошков диоксида урана с удельной поверхностью 10-15 м<sup>2</sup>/г.

*Гидротермальный синтез* основан на процессах, происходящих в водных средах при повышенных температурах (100-370°C) 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.

*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. Получали порошки  $Y_2O_3$ , со

средним размером частиц 0,8-1 мкм сферической формы, не склонный к агломерированию, а также частицы Ag размером 2-2,5 нм [17].

*Химико-металлургический* метод получения НП заключается в синтезе маловодных гидроксидов (методом гетерофазного взаимодействия) и их термообработке в восстановительной среде (например, в водороде) в случае получения металлических (или металло-керамических) порошков или на воздухе в случае получения оксидных порошков. Метод позволяет получать НП узкого фракционного состава с низким содержанием примесей, не требует использования дорогого технологического оборудования. Распределение по размерам частиц нанопорошка никеля, железа и меди, полученных химико-металлургическим методом показано на [рис.14](#).



**Рис. 14.** Распределение по размерам частиц нанопорошка никеля, железа и меди, полученных химико-металлургическим методом

Водные химические процессы получения порошков диоксида урана, плутония и их смесей включают стадии осаждения промежуточных продуктов из растворов соответствующих солей и их прокаливание для получения оксидных нанопорошков с удельной поверхностью 5-7 м<sup>2</sup>/г.

### **3.2. Соотношение между качеством нанопорошков и производительностью методов их получения**

Несмотря на широкий ассортимент НП всего лишь некоторые из них производятся в промышленных масштабах и подлежат конкурентному ценообразованию. На производительность метода влияет

конструкция и масштаб установки (лабораторная или промышленная). Методы получения НП различаются по производительности и качеству порошка. На рис.15 представлена диаграмма производительности установок и качества НП для разных методов синтеза. Качество порошка характеризуется его дисперсностью, наличием примесей и агломератов.

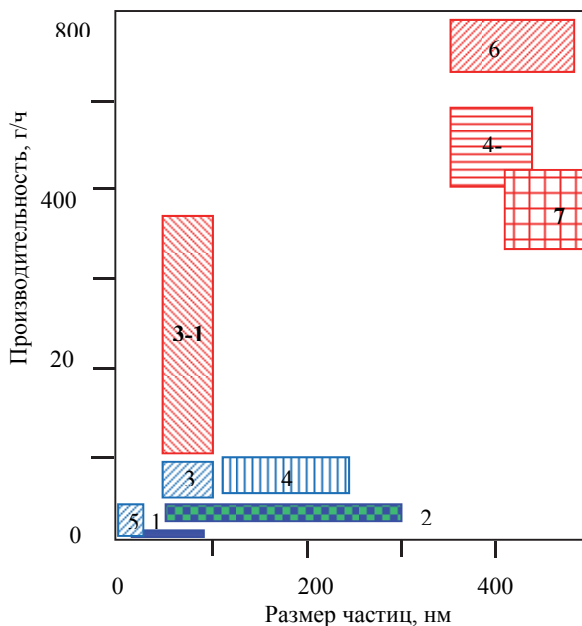


Рис.15. Соотношение между средним размером частиц и производительностью для различных методов синтеза нанопорошков: метод испарения и конденсации (1), левитационно-струйный метод (2), электрический взрыв проволок (3 и 3-1), плазмохимический метод (4 и 4-1), химико-металлургический метод (5), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (6), гидриднокальциевый метод (7). Металлические порошки – (1 – 5), порошки соединений металлов (оксиды, карбиды, нитриды) – (3-1, 4-1, 6 и 7)

Производительность метода (с размерностью г/ч) определяется массой порошка, которую можно произвести на одной установке за 1 ч.

Следует отметить порошки диоксида кремния, диоксида титана, оксидов железа, которые применяются в качестве пигментов, добавок в резину и др. Порошки диоксида кремния, например,

аэросил, давно нашли широкое применение и производятся, например, методом газофазных реакций, с производительностью более 1 т в день.

Производительность методов получения НП уменьшается с увеличением требований к дисперсности порошка (малый средний размер частиц, узкое распределение частиц по размерам, низкое содержание примесей). Из методов получивших промышленное применение наибольшую производительность имеют методы синтеза оксидов. Методы получения металлических порошков менее производительны, однако при этом возможно достижение более высокой дисперсности.

### **Контрольные вопросы к главе 3:**

1. Назовите наиболее распространённые методы синтеза порошковых наноматериалов.
2. В чем преимущество и недостатки получения нанопорошков методом испарения и конденсации?
3. Какие свойства порошковых наноматериалов зависят от метода и режимов их синтеза?
4. Как связаны между собой производительность методов синтеза и размер получаемых частиц?

#### 4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Для получения объемных наноматериалов используют различные методы (табл. 3):

- наноструктурирование посредством термической и термомеханической обработки;
- порошковая металлургия (компактирование нанопорошков и наноструктурированных порошков);
- наноструктурирование посредством фрагментации структуры при интенсивной пластической деформации;
- кристаллизация аморфных сплавов;
- объемное модифицирование расплавов;
- методы формирования высокопористых структур (слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита и др.).

Размер зерен, морфология и текстура наноматериалов могут меняться в зависимости от соответствующих технологических параметров процесса получения.

Таблица 3.

Методы получения объемных наноматериалов

Технология	Метод	Материал
Термомеханическая обработка	Термическая обработка, термомеханическая обработка	Металлические материалы, стали и сплавы.
Компактирование нанопорошков.	Прессование с последующим спеканием. Спекание под давлением	Металлические материалы, керамика, композиционные материалы, полимеры
Кристаллизация аморфных сплавов.	Кристаллизация аморфных сплавов. Консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией	Аморфизирующиеся металлические сплавы
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование. Деформация кручением при высоких давлениях. Всесторонняя ковка	Металлические материалы
Объемное модифицирование расплавов.	Введение наночастиц в расплав.	Алюминиевые и медные сплавы
Методы формирования высокопористых структур	Слоистые гидроксиды, мезопористые молекулярные сита и др.	Керамика, композиционные материалы, металло-керамика



## 4.1. Консолидация нанопорошков

Для получения объемных наноматериалов из порошков, в основном, используются методы компактирования при комнатной температуре с возможным последующим спеканием, а также спекание под давлением.

**Прессование нанопорошков.** Многообразие методов консолидации, используемых в порошковой металлургии, обеспечивает достаточно широкие технологические возможности для получения высокоплотных или 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 прессования нанопорошков наиболее широко распространено одноосное прессование: статическое (в пресс-формах, штамповка), динамическое (магнитно-импульсное, взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование.

Порошок диоксида урана прессуется в автоматизированных прессах с производительностью несколько тысяч таблеток в час [15]. Внешний диаметр топливных таблеток  $d$  в ВВЭР равен 7,53 мм, а высота таблеток обычно находится в пределах от  $1,1 \cdot d$  до  $1,5 \cdot d$ .

Для получения высокоплотных однородных материалов используется всестороннее (изостатическое) прессование: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением). Возможно применение метода интенсивного пластического деформирования – кручение под высоким давлением. Для получения пористых лент применяют прокатку порошка между валками.

На [рис.16-17](#) представлены зависимости относительной плотности прессовок от среднего размера частиц порошков железа и никеля. Применение квазигидростатического прессования позволяет повысить плотность прессовок, по сравнению с одноосным прессованием. Например, для никелевых порошков при давлении прессования 1 ГПа применение квазигидростатического прессования позволяет повысить относительную плотность прессовок примерно в 1,2 раза ([рис.16](#)).

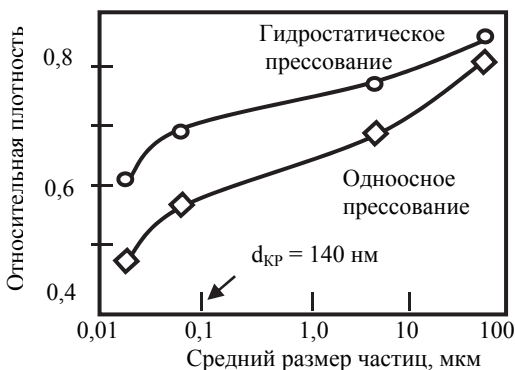


Рис.16. Зависимость плотности прессовок порошков никеля от среднего размера частиц при давлении прессования 1 ГПа при одноосном и гидростатическом прессовании

С увеличением давления квазигидростатического прессования от 1 до 10 ГПа относительная плотность компактов железа возрастает примерно в 1,5 раза (рис.17).

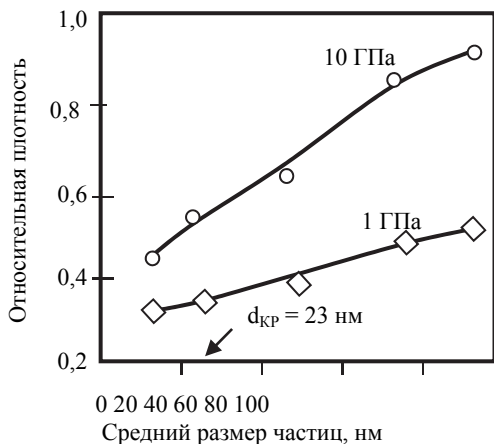


Рис.17. Зависимость плотности прессовок порошков железа от среднего размера частиц при квазигидростатическом прессовании

С уменьшением размера частиц при одинаковом давлении прессования плотность компактов уменьшается. При размере частиц меньше некоторого критического  $d_{кр}$  частицы становятся бездислокационными, соответственно значительно возрастает давление, необходимое для их деформирования, поэтому при комнатной температуре известными методами пока не удастся получить компакты с плотностью выше 0,7 от теоретической плотности материала.

Метод магнитно-импульсного прессования позволяет также повысить плотность компактов по сравнению со статическим прессо-

ванием (рис.18). Ультразвуковое компактирование позволяет повысить равномерность плотности прессовок.

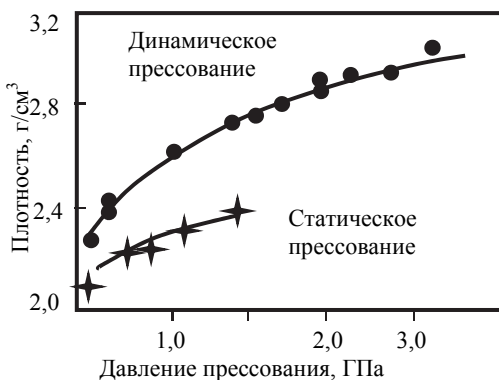


Рис.18. Зависимость плотности компактов из нанопорошка оксида алюминия от давления прессования при статическом и магнитно-импульсном прессовании

Аналогичные зависимости наблюдаются и при теплом прессовании. На рис.19 представлены результаты исследования зависимости плотности компактов из НП железа от размера частиц.

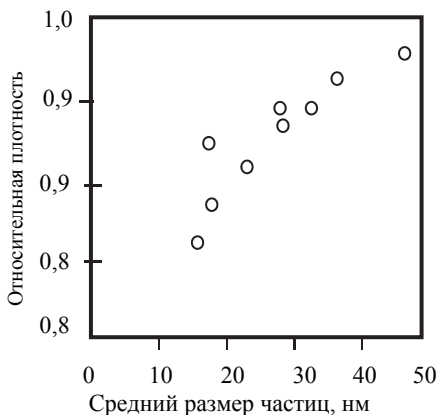


Рис.19. Зависимость плотности компактов из нанопорошков железа от среднего размера частиц, полученных при 130 °С и давлении прессования 3,1 ГПа

Образцы диаметром 8 мм и толщиной 0,15 мм прессовали в вакууме при температуре 130°С и давлении 3,1 ГПа.

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, имеющих при размере зерна 75 нм пористость 2% [18].

Для получения пористых материалов, в отдельных случаях, для компактирования используют обычную прокатку. Например, пористые ленты, полученные компактированием прокаткой НП никеля с размером частиц 0,1-0,5 мкм, используют в приборостроении в качестве промежуточных прокладок при диффузионной сварке разнородных материалов.

**Спекание нанопорошков.** На рис.20 представлены механизмы спекания – пути, по которым происходит перенос вещества к перешейку между частицами.

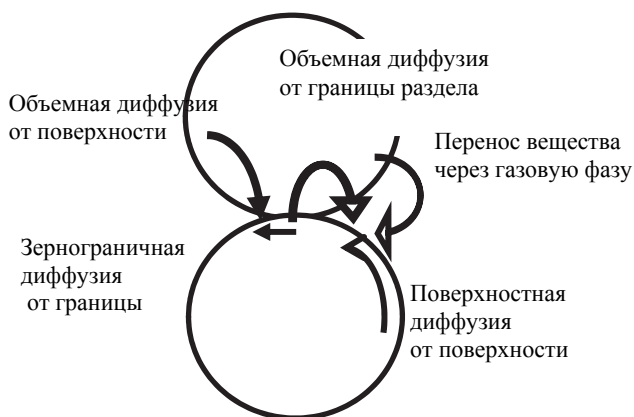


Рис.20. Механизм спекания

При спекании порошковых компактов в начальный момент времени частицы соприкасаются лишь на отдельных участках контакта, имеющих меньший размер по сравнению с размером 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 начнется 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 исчезнове-

нию части объема, занятого порами. В такой постановке задача об определении кинетики спекания аналогична задаче о кинетике фазовых превращений. В качестве исходной фазы здесь выступает "фаза пустоты", которая превращается в фазу вещества.

На рис.21 приведены экспериментальные кинетические кривые спекания – зависимости усадки от времени изотермической выдержки для НП меди (средний радиус частиц около 50 нм). На кривых спекания наблюдается несколько участков, соответствующих различным стадиям спекания [13].

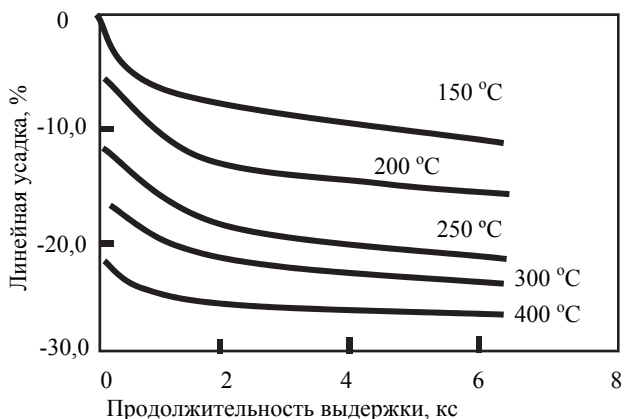


Рис.21. Зависимость линейной усадки от времени изотермической выдержки в водороде компактов из нанопорошка меди при различных температурах

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.

Линейная усадка по механизму вязкого течения описывается уравнением

$$U_{лин} = (3/8) \sigma_{тг} t / \eta r. \quad (6)$$

Здесь  $\sigma_{тг}$  – поверхностное натяжение,  $r$  – радиус частицы,  $t$  – время,  $\eta$  – коэффициент вязкости, определяемый по формуле

$$\eta = \eta_0 \exp(E/RT), \quad (7)$$

где  $\eta_0$  и  $E$  – константы,  $T$  – температура,  $R$  – постоянная Больцмана.

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 [19].

Проблему, в какой-то мере, позволяет решить микроволновый нагрев с высокой скоростью, что позволяет увеличить 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 снизился с 2,8 до 0,5 мкм (табл.4) [20].

Таблица 4.

Микроволновое спекание порошка  $\text{TiO}_2$  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

Перспективным является метод контролируемого спекания, позволяющий получить наноструктуру без пор. В случае контролируемого изотермического спекания отсутствие пористости прессовок из оксида иттрия достигается при росте 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.

Спекание топливных таблеток из порошков диоксида урана определяет их важнейшие свойств: стехиометрию, плотность, пористость, размер зерна, геометрические размеры.

**Спекание нанопорошков под давлением.** Перспективным способом получения объемных наноматериалов является спекание нанопорошков под давлением. Приложение давления позволяет снизить температуру полного спекания от  $T_1$  до  $T_2$ , при этом размер зерна спеченного материала снижается от  $d_1$  до  $d_2$  (рис.22).

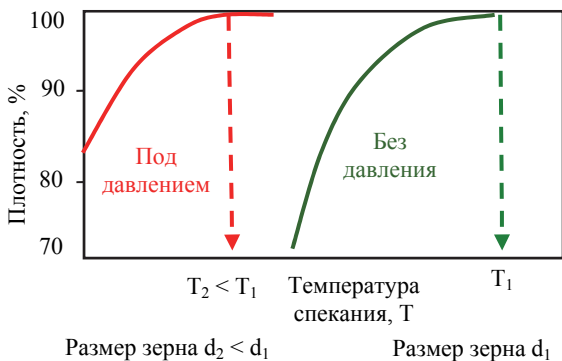


Рис.22. Зависимость относительной плотности от температуры спекания без давления и под давлением

Способ приложения давления, а именно, соотношение между гидростатической и тангенциальной компонентами напряжения, влияет на уплотнение при спекании под давлением. Гидростатическая составляющая приложенного давления приводит к уплотнению за счет пластической деформации (ползучести) и интенсификации диффузионных механизмов спекания. Сдвиговая (тангенциальная) составляющая приложенного давления приводит к перегруппировке частиц и схлопыванию пор. Перегруппировка частиц и деформация пор приводит к росту числа контактов между частицами. Сдвиговые напряжения приводят к механическому разрушению оксидных слоев на поверхности частиц, что улучшает связь между частицами. Сдвиговая компонента напряжений отсутствует при изостатическом прессовании (ГИП), минимальна для квазиизостатического прессования, возрастает для одноосного прессования в пресс-формах (горячее прессование), далее возрастает для одноосного прессования без пресс-форм (осадка), велика - для экструзии и максимальна при равноканальном угловом прессовании (происходит чистый сдвиг).

Для получения объемных металлических наноматериалов предварительно прессуют заготовку до низкой плотности (30-40%), затем ее нагревают до температуры восстановления оксидов с выдержкой до полного их восстановления, и прессуют под давлением, необходимым для достижения плотности, близкой к теоретической плотности материала. Схема установки для спекания под давлением показана на рис.23.

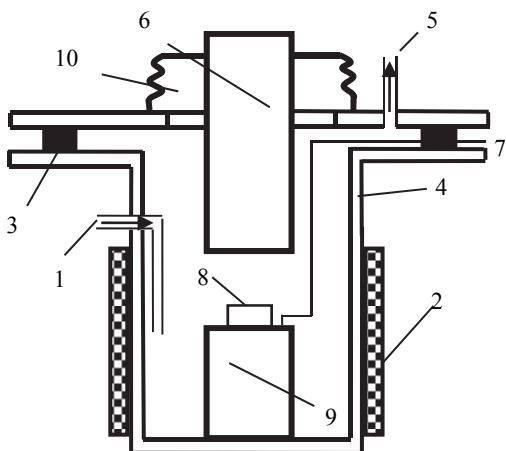


Рис. 23. Схема установки для спекания под давлением:  
 1 и 5 – вход и выход газа;  
 2 – нагревательный элемент;  
 3 – прокладка;  
 4 – сосуд;  
 6 – пуансон;  
 7 – термопара;  
 8 – образец;  
 9 – наковальня;  
 10 – сиффон

С целью обеспечения свободного поступления водорода к образцу 8, нагрев и последующее прессование образцов осуществляют в специальной камере, без использования пресс-формы. Герметичность сосуда осуществляется за счет использования уплотнения - прокладки 3 и сиффона 10, приваренного к крышке сосуда. Подачу газа (водорода или аргона) осуществляют по трубке 1, а выход газа по трубке 5. Нагрев образца проводят с помощью электропечи 4. Температуру образца измеряют термопарой 7.

На рис.24 представлен график зависимости относительной плотности компактов из нанопорошков железа от температуры спекания при различных давлениях прессования. С увеличением давления прессования до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, уменьшается с 700 до 350°С, размер зерна спекенных компактов при этом уменьшается с 1,2 до 0,08 мкм, т.е. больше, чем на порядок.



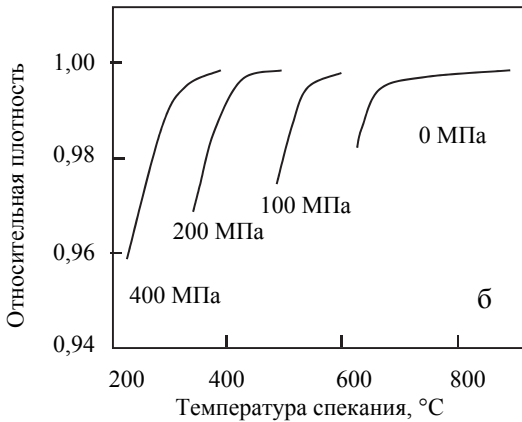
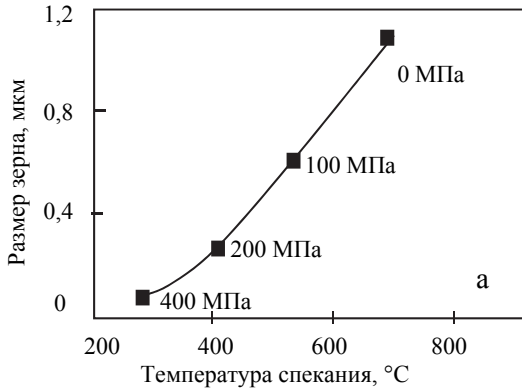


Рис. 24. Зависимость размера зерна (а) и относительной плотности (б) компактов из нанопорошков железа от температуры спекания

Метод газовой экструзии, заключающийся в получении прессовки гидростатическим методом при комнатной температуре, предварительной ее термической обработке в среде водорода при низкой температуре и экструдировании при повышенной температуре, позволяет компактировать порошки при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших давлениях [21].

Метод газовой экструзии отличается от других методов получения объемных наноматериалов тем, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзии) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа при высокой температуре. В этом методе применяется локальный нагрев обрабатываемой заготовки в зоне очага де-

формации. Процесс позволяет регулировать скорость и температуру деформации. При локальном нагреве обрабатываемый материал находится в зоне нагрева минимально необходимое время, что важно при консолидации нанопорошков, поскольку необходимо затормозить рост зёрен во время нагрева и деформации.

Обработка порошковых материалов этим методом может осуществляться двумя вариантами. По первому варианту порошки предварительно прессуют и спекают, а затем подвергаются экструзии, по второму варианту порошки помещают в тонкостенную металлическую оболочку трубчатой формы, оболочку вакуумируют, герметически запаивают и вместе с порошковой массой выдавливают. Порошковая масса при этом подвергается горячему газостатическому прессованию, спеканию и последующей интенсивной деформации. Типичный график параметров процесса горячей газовой экструзии во времени показан на [рис.25](#).

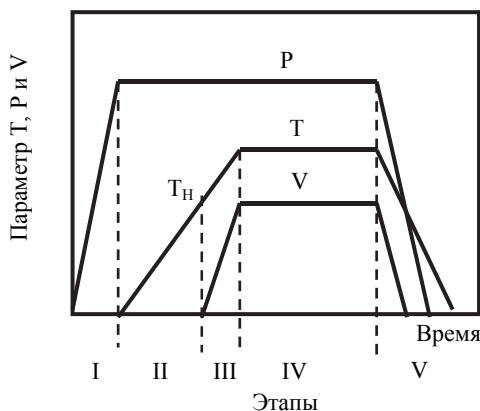


Рис.25. График изменения параметров газовой экструзии во времени:  
 P – давление;  
 T – температура;  
 V – скорость экструзии;  
 T<sub>н</sub> – температура начала экструзии;  
 I – V – этапы процесса экструзии

Процесс состоит из следующих этапов: I этап - создание в камере давления газа P, II этап - нагрев зоны деформации до температуры начала экструзии T<sub>н</sub>, III этап - продолжение нагрева зоны деформации до установившейся температуры T и повышение скорости экструзии V от нулевой до установившейся, IV этап - экструзия заготовки при постоянных параметрах, V этап - остановка процесса, т.е. снижение температуры зоны деформации и скорости экструзии до полной остановки, а затем сброс давления в камере до атмосферного давления.

В результате обработки заготовок методом газовой экструзии получают изделия в форме тонкого стержня или проволоки круглого или профильного сечения с точными размерами и гладкой поверхностью.

Перспективным является процесс уплотнения порошкового предкомпакта под действием приложенного давления и проходящего импульсного электрического тока - метод электроразрядного спекания (ЭРС). В процессе ЭРС импульс электрического тока пропускают через образец за короткое время, а затем пропускают постоянный электрический ток непрерывно до окончания процесса (рис.26). Эту процедуру называют «одноцикловый импульсный процесс» с типичной продолжительностью импульса 30-60 мс и силой тока 1000 А. В некоторых случаях импульсы электрического тока повторяют на протяжении процесса спекания, тогда процедуру называют «многоцикловый импульсный процесс». Метод позволяет достичь более высоких плотностей материала при меньшем размере зерна.

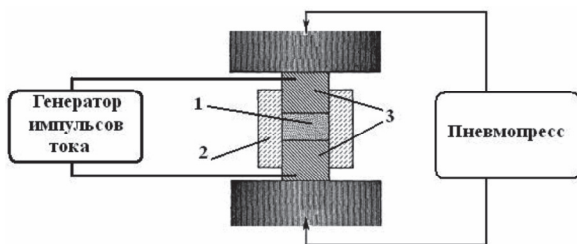


Рис.26. Схема метод электроразрядного спекания:

- 1 – порошок;
- 2 – матрица из неэлектропроводящего материала;
- 3 – электроды-пуансоны

## 4.2. Кристаллизация аморфных сплавов

Другим способом получения объемных наноматериалов является контролируемая кристаллизация объемно-аморфизирующихся сплавов. Кристаллизацию аморфных сплавов осуществляют в процессе контролируемой термической обработки.

Большое влияние на аморфизацию оказывает химический состав используемого сплава. Наиболее распространенным и изученным способом получения объемно-аморфизирующихся сплавов является закалка из расплава. Максимальные размеры образцов объемно-аморфизирующихся сплавов, достигающие десятков миллиметров, были получены при закалке из расплава стержней из сплавов на основе циркония [23]. 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 сплавов на основе железа для изготовления режущего инструмента, высокоэнергетических пружин, электромагнитных устройств и износостойких деталей.

Разработаны технологии получения одномерных композитов с аморфно-нанокристаллической структурой. В частности, созданы установка для получения перспективного одномерного композита - кристаллическая проволока с быстрозакаленным металлическим слоем с аморфной, нанокристаллической или наноаморфной структурой и установки для получения одномерного композиционного материала «аморфный сплав в стеклянной оболочке» непрерывным методом (рис.27).

### **4.3. Методы интенсивной пластической деформации**

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающийся в деформировании заготовок с большими степенями деформации при относительно низких температурах (ниже 0,3-0,4 температуры плавления материала) и высоком давлении, позволяет получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Методы ИПД должны давать возможность формировать однородную по всему объему заготовки наноструктуру с большеугловыми

границами зерен. К настоящему времени разработано несколько схем ИПД:

- кручение под высоким давлением (КВД) (рис.28-а);
- равноканальное угловое прессование (РКУП) (рис.28-б);
- всесторонняя ковка;
- мультиосевая деформация;
- знакопеременный изгиб;
- аккумуляруемая прокатка;
- винтовое прессование и другие методы.

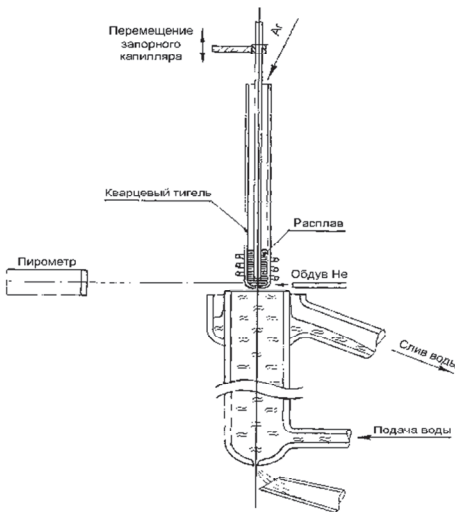


Рис.27. Принципиальная схема лабораторной установки для поручения композита – кристаллическая проволока с быстрозакаленным металлическим слоем

Интенсивная пластическая деформация кручением (КВД) – это метод ИПД, при котором образец, обычно имеющий форму диска диаметром 10-20 мм и толщиной 0,3-1,0 мм, подвергается деформации кручением в условиях высокого приложенного гидростатического давления. Диск помещается внутрь полости, прилагается гидростатическое давление ( $P$ ), и пластическая деформация кручением достигается за счет вращения одного из бойков (рис.28-а).

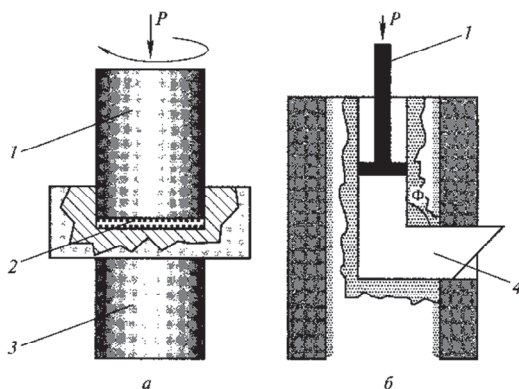


Рис.28. Схема методов интенсивной пластической деформации:

- а – метод кручения под высоким давлением;
- б – метод равноканального углового прессования;
- 1 – пуансон; 2 – образец;
- 3 – суппорт; 4 – заготовка

РКУП в настоящее время является наиболее широко используемым методом ИПД. Как показано на рис.28-б, образец, имеющий форму прутка круглого или квадратного сечения, продавливается в матрице через сопрягающиеся под определенным углом каналы. Деформация сдвигом происходит, когда заготовка проходит через зону их пересечения. Так как размеры заготовки в поперечном сечении не изменяются, продавливание может производиться многократно с целью достижения высоких степеней пластической деформации.

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 равноканальное угловое 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 [23, 24]. 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. При наноразмерном зерне, малой плотности свободных дислокаций, преимущественно большеугловых границах зерен – эти границы находятся в очень неравновесном состоянии. Для получения равновесных границ следует применять термическую обработку после интенсивной пластической деформации, либо теплую деформацию с большими степенями.

Развитие методов ИПД, основанных на использовании деформации сдвига, открывает возможность получать субмикроструктурные и нанокристаллические структуры в массивных заготовках. Полученные образцы позволили провести предварительные 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, чем температуры традиционно наблюдаемой сверхпластичности.

Для структуры нано- и субмикроструктурных 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 [25].

Создание нано- и субмикроструктурной структуры в материалах позволяет реализовать их сверхпластичность при существенно более низких температурах и/или более высоких скоростях деформации. Иллюстрацией этому могут служить экспериментальные данные, полученные на сплаве Al-5%Mg-2,2%Li-0,12%Zr-0,2%Sc (сплав 1421), размер зерен составлял 200-250 нм [26]. О реализации сверхпластичности судили по получению максимальных значений относительного удлинения до разрушения  $\delta$  и коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения  $m = d(\ln\sigma)/d(\ln\dot{\epsilon})$ , где  $\sigma$  - напряжение и  $\dot{\epsilon}$  - скорость деформации. Как показали опыты оптимальным для проявления сверхпластичности

являлось деформирование при  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\dot{\varepsilon} = 0,02\text{ c}^{-1}$ , в то время как на сплаве с размером зерен 5-20 мкм сверхпластичность проявляется при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\dot{\varepsilon} = 10\text{ c}^{-1}$ .

#### **Контрольные вопросы к главе 4:**

1. Приведите примеры методов получения наноматериалов.
2. Приведите примеры методов получения нанопорошков, например, диоксида урана.
3. Назовите методы интенсивной пластической деформации.
4. Назовите методы консолидации нанопорошков.
5. Какие методы прессования порошков Вы знаете?
6. В чем преимущество компактирования порошков методами гидростатического прессования по сравнению с методом одноосного прессования?
7. Почему для спекания нанопорошков применяют метод микроволнового нагрева?
8. Почему применяют методы спекания под давлением?
9. Каким образом из аморфных сплавов получают наноматериалы?



## 5. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

### 5.1. Модули упругости

Упругие модули не зависят от размера зерна, но в области размеров зерен менее 5 нм наблюдается падение модулей упругости (около 5%), обусловленное значительным (до 50%) увеличением доли атомов находящихся в границах зерен и в тройных стыках зерен.

### 5.2. Механические свойства наноматериалов

Уменьшение размера зерна  $d$  приводит к росту твердости  $H$  в соответствии с соотношением Холла–Петча

$$H = H_0 + k d^{-1/2}, \quad (7)$$

где  $H_0$  и  $k$  – константы. Однако это соотношение зависит от метода, используемого для формирования размера зерна материала. Если рост зерна происходит вследствие отжига образца, то по мере роста размера зерна сначала наблюдается увеличение, а затем падение прочности образца. Для образцов, полученных консолидацией порошков (при комнатной температуре) и электроосаждением, эта зависимость объясняется снижением пористости, переходом к равновесным границам зерен и локальной структурной релаксацией. Для материалов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, обнаружены нелинейные зависимости твердости от  $d^{-1/2}$ : существует критический размер зерна (около 50 нм), ниже которого твердость уменьшается. Такая зависимость объясняется увеличением вклада зернограницного проскальзывания [18].

Снижение размера зерна  $d$  приводит к росту предела текучести  $\sigma_T$  и временного сопротивления  $\sigma_B$  в соответствии с соотношением Холла–Петча:

$$\sigma_{T(B)} = \sigma_0 + k \cdot d^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\sigma_0$  и  $k$  – константы. Для иллюстрации этого соотношения на рис.29 представлен график зависимости предела текучести меди от размера зерна. Однако, для материалов, полученных кристаллизацией из аморфного состояния, обнаружены нелинейные зависимости  $\sigma_T$  и  $\sigma_B$  от  $d^{-1/2}$ : существует критический размер зерна (около 20-50 нм), ниже которого прочность уменьшается. Это объясняется увеличением вклада зернограничного проскальзывания, а затруднение процесса проскальзывания приводит к хрупкому поведению наноматериалов.

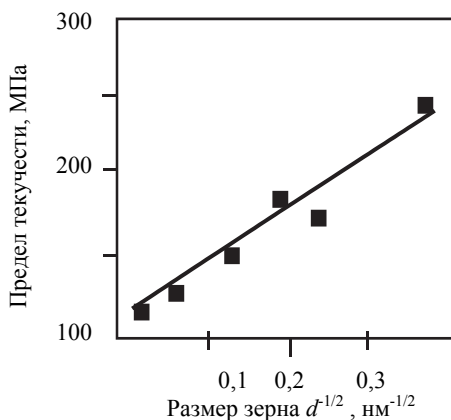


Рис.29. Влияние размера зерна на предел текучести меди

Значительное влияние на механические свойства наноматериалов оказывают границы зерен. Прямые наблюдения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что структура границ зерен наноматериалов подобна структуре высокоугловых границ. Важным фактором, определяющим деформационное поведение наноматериалов, являются внутренние напряжения, наличие которых обусловлено большим числом близко расположенных границ зерен и тройных стыков зерен, а также особенностями методов получения наноматериалов.

Прочность при растяжении нанокристаллического никеля (размер зерна 100 нм), полученного методом экструзии, превышает прочность крупнозернистого аналога в 1,7 раза. Прочность при растяжении нанокристаллического золота (размер зерна 36 нм), полу-

ченного методом конденсации из паровой фазы, превышает прочность крупнозернистого аналога в три раза. Истинное напряжение течения при динамическом сжатии нанокристаллического тантала (размер зерна около 100 нм) со скоростью деформации  $2,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  больше, чем у крупнозернистого тантала (с размером зерна 15 мкм) в два раза, а относительная деформация до разрушения – в четыре раза.

Теоретическая прочность материалов равна  $E/15$ , где  $E$  – модуль Юнга. В табл.5 приведены данные о прочности различных типов сталей при растяжении в сравнении с теоретической прочностью для  $E = 210 \text{ ГПа}$ . Обычные промышленные стали имеют прочность равную 15-20% от теоретической прочности.

Таблица 5.

Прочность сталей

Материал	$\sigma_B$ , ГПа	% от теоретической прочности
Малоуглеродистая сталь	0,4	3
Нелегированная углеродистая сталь	0,5 – 1,9	4 – 13
Низколегированная сталь	0,7 – 2,4	5 – 17

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.30 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.

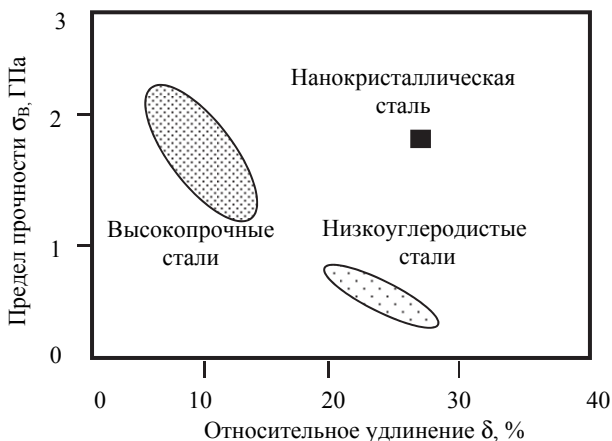


Рис.30. Соотношение между прочностью и пластичностью для сталей. Нанокристаллическая сталь – аустенитная сталь 12X18H10T

Алюминиевые сплавы, легированные редкоземельными и переходными металлами, содержащие 85-90ат.% 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 таких 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 промышленных сплавов. На рис.31 представлено соотношение между износостойкостью и твердостью для чистого алюминия, алюминиевого сплава 7475, аморфного и нанокристаллического алюминиевого сплава. Наибольшей износостойкостью обладает алюминиевый сплав с нанокристаллической структурой.

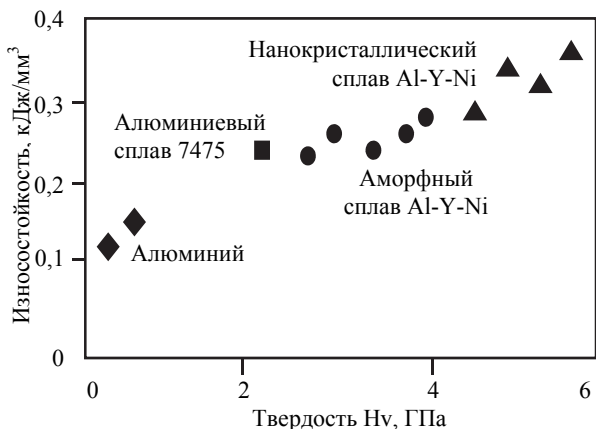
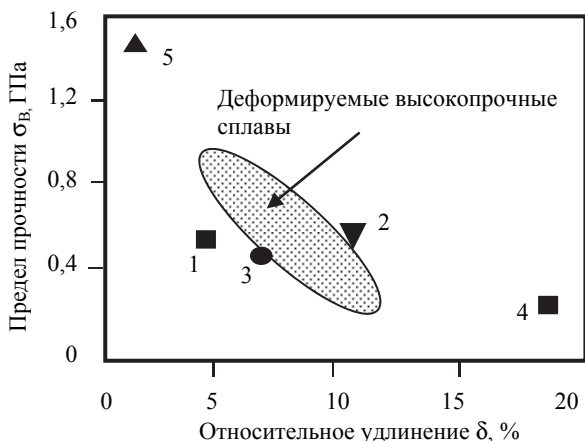


Рис.31. Соотношение между износостойкостью и твердостью алюминиевых сплавов

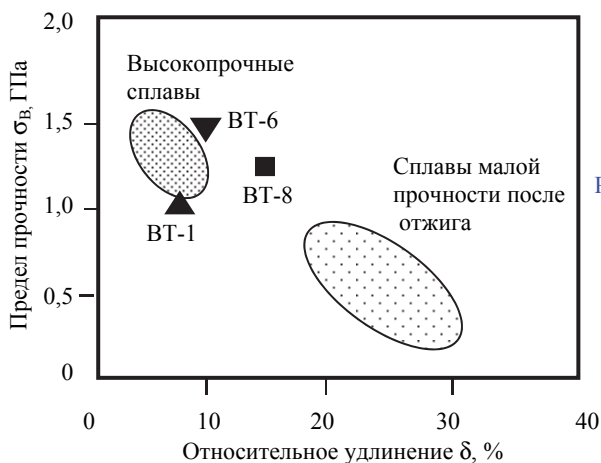
Массивные образцы алюминиевых сплавов, имеющие наиболее высокие прочностные свойства, изготовлены из аморфных порошков. Например, уменьшение размера зерна до 30 нм привело к росту прочности термически стабильного промышленного сплава 5083 на 30% при сохранении пластичности [27]. Предел усталости сплава  $Al_{94}Cr_1Mg_3Cu_2$ , полученного методом консолидации порошков, на 30 – 50% выше, чем у промышленных аналогов.

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 механические свойства в три раза выше свойств промышленных сплавов. На [рис.32](#) представлены соотношения между прочностью и пластичностью для различных алюминиевых сплавов.

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.33](#)). Например, предел выносливости при постоянной амплитуде напряжения повышается более чем в два раза.



**Рис.32.** Соотношения между прочностью и пластичностью для различных алюминиевых сплавов: 1 – сплав системы Al-Mg-Li после ИПД; 2 – компакты из порошков системы Al-Zr-Ni; 3 – сплав 5083; 4 – сплав системы Al-Mg-Cr-Zr после ИПД; 5 – компакты из порошков аморфного сплава  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$



**Рис.33.** Соотношение между прочностью и пластичностью для титановых сплавов

### Контрольные вопросы к главе 5:

1. Зависят ли упругие модули материала от размера зерна?
2. Каким законом описывается зависимость твердости или прочности от размера зерна?
3. Влияет ли пористость на свойства материалов?
4. Как влияет наноструктурное состояние металлических материалов на соотношение их прочности и пластичности?

## 6. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Уникальные свойства наноматериалов (частиц, волокон, пленок и объемных материалов с размером структурных фрагментов от 1 до 100 нм) обусловлены двумя причинами. Во-первых, число атомов на поверхности частиц или на границах зерен сравнимо с числом атомов, расположенных в объеме частиц или зерен, поэтому физико-химические свойства наноматериалов в значительной степени определяются свойствами этих атомов. Во-вторых, при малых размерах структурных фрагментов начинают проявляться квантовые эффекты. Такие фундаментальные свойства химических элементов, как температура плавления, модуль упругости, электропроводность и другие, которые ранее считались структурно-независимыми, зависят от размера структурных фрагментов (размер частиц, размер зерна).

Наноматериалы находят применение в таких отраслях промышленности как химия, электроника, медицина, автомобильная промышленность, косметика и др. Это обусловлено экономическим потенциалом нанотехнологий – возможностью создания новых продуктов и материалов, обладающих новыми свойствами, возможностью сократить потребление энергии и природных ресурсов, уменьшить вредные экологические последствия. Рассмотрим области применения наноматериалов в виде отдельных частиц, покрытий и объемных материалов.

Наночастицы диаметром от 1 до 100 нм различаются по структуре (могут быть кристаллическими или аморфными), по форме (сферические, игольчатые и др.) и другим параметрам. Например, такие наноматериалы, как сажа, различные оксиды (кремния, титана, алюминия и железа) производятся многие годы в промышленных масштабах в виде сухих порошков, жидких суспензий или паст. Такие нанопорошки, как полупроводниковые теллурид кадмия CdTe и арсенид галлия GaAs, нанопорошки металлов (серебро, золото) и сплавов, а также фуллерены производятся в небольших количествах. Рост производства нанопорошков растет из года в год. Разработаны технологии получения углеродных, металлических и полупроводниковых наноматериалов в виде проводов, трубок и стержней. Углеродные нанотрубки находят все большее применение

ние в электронике, в производстве новых композиционных материалов и различных устройствах (например, туннельный микроскоп, нанотвердомер).

Нанесение наноструктурных покрытий и слоев, а также изменение свойств поверхности материалов открывает широкие возможности для применения новых функциональных свойств материалов. Высокие твердость и износостойкость наноструктурных покрытий применяются для защиты от износа деталей машин и механизмов от износа. Высокие термостойкие, теплоизоляционные и коррозионные свойства покрытий используются для защиты машин и оборудования, турбин, двигателей и строительных сооружений. Высокие магнеторезистивные свойства применяют для изготовления сенсоров и памяти для хранения данных, ультратонкие диэлектрические покрытия применяют в полевых транзисторах. На медицинские импланты наносят биосовместимые покрытия, используют антимикробные покрытия, изготавливают стерильные медицинские инструменты и перевязочный материал. Антиадгезионные, гидрофобные или гидрофильные смачивающие свойства поверхности применяют для получения самоочищающихся тканей и керамики, для создания защитных покрытий от граффити и наростов. Широко применяются оптические свойства: просветленные, фото- и электрохромные покрытия. Допированные наночастицами полупроводников стекла получили применение в качестве оптических фильтров.

Применение материалов с порами размером около нескольких нанометров, например, цеолитов (природные или синтетические алюмосиликаты) и аэрогелей, обусловлено наличием у них уникальных свойств, таких как большая удельная поверхность (до 1000 м<sup>2</sup>/г), упорядоченная система мезопор, однородное распределение пор по размерам. Пористые материалы используются в катализе, в качестве фильтров и мембран, селективных адсорбентов, сенсорных материалов (например, пористый оксид алюминия применяют в качестве сенсора влажности) и матриц для получения большого количества композиционных материалов, находят применение вследствие особых теплоизоляционных свойств. Используя пористые материалы с упорядоченной структурой пор, таких как мезопористый оксид кремния и цеолиты, удается получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением



по размерам. В таких материалах удается совместить свойства свободных наночастиц с жесткостью матрицы, поскольку твердая матрица позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий, что существенно облегчает практическое применение таких материалов. Проводятся исследования по использованию магнитных нанокompозитов на основе эпитаксиальных пленок мезопористого диоксида кремния в качестве запоминающих устройств с плотностью записи до 1 Тб/дюйм<sup>2</sup>.

Разработаны методы получения объемных наноматериалов с повышенными механическими свойствами: консолидация нанопорошков, интенсивная пластическая деформация и кристаллизация из аморфного состояния. Однако они пока широкого применения еще не получили. Нанокристаллическая никелевая лента, полученная методом импульсного электроосаждения, имеет высокие механические и коррозионные свойства и применяется для плакирования поверхности парогенераторов, изделий добывающей промышленности и военной техники.

Наноматериалы также находят применение в медицине, в микроэлектромеханических системах и других областях техники.

В порядке заключения отметим, что 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.

Создание 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.

По прогнозам экспертов 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.

Важную роль играет термическая стабильность наноструктурных материалов. Термическая стабильность структуры и механических свойств НМ определяется методом их получения. Для НК Cu, Pd и Ag, полученных компактированием НП при комнатной температуре, наблюдается значительный рост зерна даже при комнатной температуре. Размер зерна около 10 нм для компактированных (до плотности 95%) при комнатной температуре механически легированных порошков железа сохраняется до температур отжига 350°C, при более высоких температурах отжига происходит интенсивный рост зерна. НМ, полученные методом осаждения из паровой фазы, обладают более высокой термостабильностью. Например, отжиг при 800°C пленок золота с размером зерна 7-20 нм, полученных методом осаждения из пара, привел к росту зерна только в 2 раза.

### **Контрольные вопросы к главе 6:**

1. Какие сферы применения находят металлические наноструктурные материалы?
2. Какие технологии получения наноструктурных материалов имеют наиболее широкие сферы применения?
3. Для каких материалов достигнуты наилучшие результаты в области создания наноструктур?
4. Какие недостатки наноструктурных материалов существуют на сегодняшний день?

## Список использованной литературы

1. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Рос. хим. ж., 2002, Т. XLVI. № 5. С. 4-6.
2. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: ЭЛИЗ. 2007. – 148 с.
3. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М., Академиздат. 2007. – 169 с.
4. Пул Ч., Оуэнс Ф.. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.- 334 с.
5. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия кластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. – 592 с.
6. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. М., Металлургия, 1988. – 192 с.
7. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
8. Материаловедение и метрология наноструктур (свойства, особенности и исследование материалов): учеб. Пособие / В. Я. Шевченко [и др.] ; М-во образования и науки РФ, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (Нац. исслед. ун-т). Самара: Изд-во СГАУ, 2010. – 218 с.
9. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.: ил.
10. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр "Академия", 2005. – 192 с.
11. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М.: Наука. 1996. – 159 с.
12. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. – 672 с.
13. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 899-916.
14. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год. Сборник под редакцией П.П. Мальцева. М.: Техносфера. 2006. – 152 с.
15. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь и [др.]; под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 283 с. (авторы: П.А. Витязь, А.Ф. Ильюшенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов).
16. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. Большое – в малом. М. URL: <http://www.nanonewsnet.ru>. 2005. 434 с.

17. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение. 2007. – 496 с..
18. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. СПб.: Янус. 2001. – 180 с.
19. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука. 1984. – 312 с.
20. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС. 2005. – 432 с.
21. Падалко А.Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 267 с.
22. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. М.: Техносфера. 2006. – 424 с.
23. Сайт журнала «Российские нанотехнологии». URL: <http://www.nanorf.ru>.
24. Ерисов Я.А., Гречников Ф.В., Прибытков Д.А. Исследование влияния режимов холодной прокатки и термообработки на механические свойства и структуру листов из хромоциркониевой бронзы БрХ1ЦР // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2015. № 1. С. 63-67.
25. Дмитриев А.М., Коробова Н.В., Гречников Ф.В. Интенсификация уплотнения и упрочнения деталей из железных порошков и порошковых сталей на этапе их холодного формования перед спеканием // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 5 (125). С. 43-48.
26. Могучева А.А., Кайбышев Р.О. // Структура и свойства алюминиевого сплава 1421 после РКУ-прессования и изотермической прокатки. Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 106. № 4. С. 439-449.
27. Маркушев М.В., Мурашкин М.Ю. Прочность и трещиностойкость промышленных алюминиевых сплавов 1560 и 5083 после интенсивной пластической деформации угловым прессованием // Металлы. 2005. № 5. С. 27-36.

М.И. Алымов, А.Ф. Гречникова, Е.А. Носова  
СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Подписано в печать 20.02.2018.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.  
Печать оперативная. Усл. печ. л. 3,6. Заказ № 000. Тираж 300 экз.  
Отпечатано в типографии АНО «Издательство СНЦ»,  
443001, Самара, Студенческий пер., 3а