

Лекция 7

Физические методы получения наноматериалов

Классификация физических методов

- 1. распыление (диспергирование),
- 2. **методы испарения–конденсации,**
- 3. вакуум–сублимационная технология,
- 4. методы превращений в твёрдом состоянии
- 5. газофазный синтез
- 6. **электрический взрыв проводников**
- 7. инкапсуляция
- 8. охлаждение расплава

Методы испарения–конденсации

Методы испарения–конденсации основаны на синтезе нанообъектов - порошков - в результате фазового перехода пар – твёрдое тело или пар – жидкость – твёрдое тело в газовом объёме либо на охлаждаемой поверхности.

Сущность метода состоит в том, что **исходное вещество испаряется** путём интенсивного нагрева, а затем **резко охлаждается**.

Классификация методов испарения-конденсации

1) по варианту нагрева испаряемого материала:

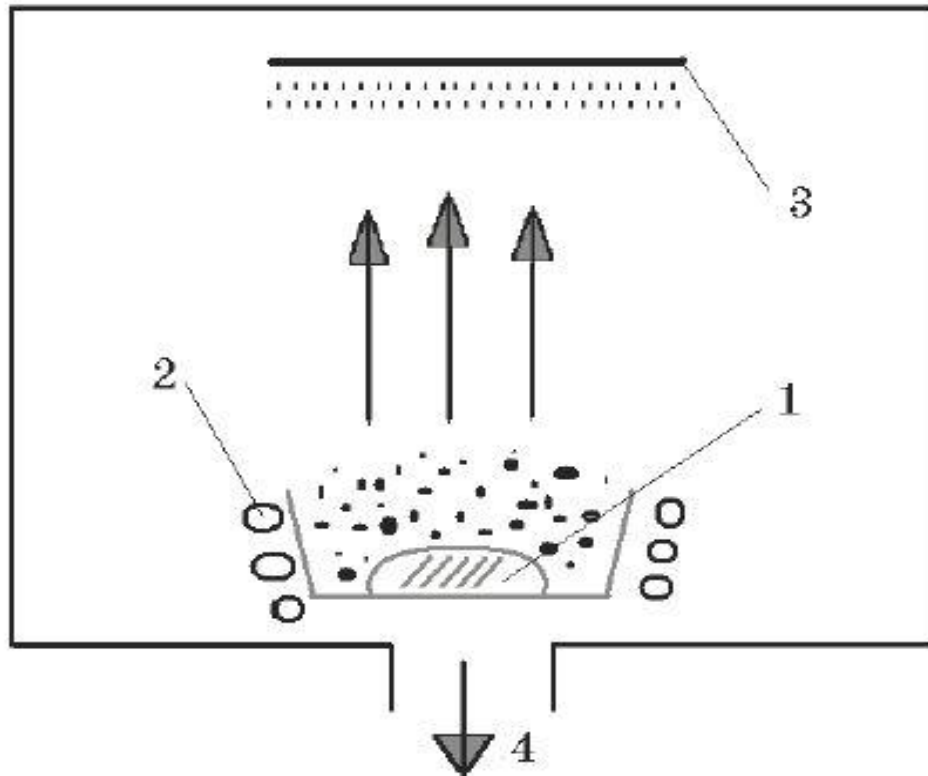
- резистивный,
- лазерный,
- плазменный,
- электрической дугой,
- индукционный,
- ионный способы

2) среда:

- вакуум,
- нейтральный газ

3) различные методы охлаждения

Схема установки для получения нанопорошка методом испарения-конденсации



1 — испаряемое вещество; 2 — нагреватель;
3 — осадительная поверхность; 4 — откачка
сосуда

- **Тигельное испарение** - испаряемое вещество обычно помещается в тигель или лодочку из тугоплавких, химически инертных материалов: вольфрама, тантала, графита или стеклоуглерода
- **Бестигельное испарение** - с помощью мощных импульсов тока, лазерного или плазменного нагрева. При этом чистота конденсата повышается.

Плазменная технология

Плазма — частично или полностью ионизированный газ, образующийся в результате термической ионизации атомов и молекул при высоких температурах.

Различают:

- слабо ионизированную или низкотемпературную плазму,
- умеренно ионизированную
- полностью ионизированную или высокотемпературную плазму.

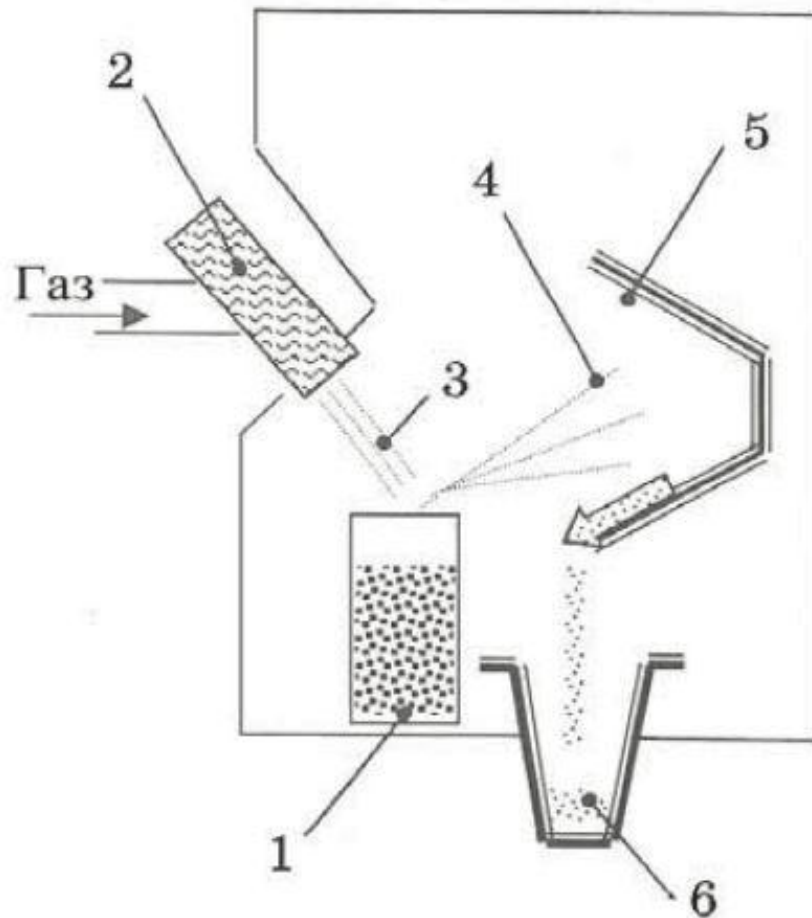
В технологических процессах обычно используют **низкотемпературную плазму**, получаемую при температурах 2000-20000 К и диапазоне давлений 10^{-5} - 10^3 МПа.

Для генерации плазмы используются

- электродуговые,
- высокочастотные
- сверхвысокочастотные плазмотроны большой мощности, которые нагревают газ до очень высоких температур.

Стабильную плазму низкого давления можно получить, используя инертный газ с добавкой водорода.

Схема установки для получения нанопорошков способом плазменной струи



Струи

Нагрев и испарение диспергируемого материала достигаются за счет энергии струи низкотемпературной плазмы, выбрасываемой из плазмотрона

Испаряемое вещество вводится в зону плазмы в виде порошка либо расходуемого электрода (анода)

Образуется сильно разогретый газ, скорость охлаждения которого имеет решающее значение для дисперсности, структуры порошка, производительности

1 — тигель с образцом; 2 — плазмотрон;

3 — плазма; 4 — зона конденсации; 5 — пластинчатые сборники наноматериала с водяным охлаждением; 6 — емкость для сбора продукта

Конденсация диспергируемого вещества в плазменных процессах **производится**

- потоком газа-охлаждителя
- охлаждаемыми поверхностями.

Скорость охлаждения:

- **более 10^5 °C/м** достаточен для порошков тугоплавких металлов с размерами частиц **5-100 нм**.
- **10^5 - 10^8 °C/с** - порошки Al с размером частиц **0,5-50 нм** и удельной поверхностью $S_{уд}$ $(70-30) \cdot 10^3$ м²/кг.
 - керамические и интерметаллидные материалы как **нитрид бора** (синтез из парогазовой фазы с BBr_3 , H_2 , N_2); **карбид титана** (исходные фазы $TiCl_4$, CH_4 , H_2); **композиции Ti-Mo-C и Fe-Ti-C** (исходные вещества $TiCl_4$, $MoC1_5$, $Fe(CO)_5$).

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

Достоинство - возможность стабильного испарения материалов с высокой температурой плавления и низким давлением паров

(вольфрам, молибден, тантал, оксид кремния, углерод).

Недостатки:

- не до конца решенные вопросы фокусировки плазменной струи при давлениях ниже 25 кПа
- ненадежность функционирования плазменной пушки в длительных режимах нагревания (снижает эффективность этого способа получения наноматериалов)

Плазменная установка с вращающимся электродом для получения порошков, модель УЦР

- Предназначена для получения металлических порошков (гранул) высокореакционных металлов, титановых сплавов методом центробежного распыления заготовок, оплавляемых плазменным нагревателем в среде инертных газов.
- Производство гранул титановых сплавов направлено на выпуск изделий для газотурбинных установок стационарной энергетики, перекачивающих станций магистральных газопроводов, изготовления пористых насадок (фильтров, катализаторов и т.п.) в химических производствах и др.



Метод комбинированной плазмы

Более эффективное испарение диспергируемого вещества.

В методе используются **две плазмы**:

- 1) плазма постоянного тока для разогрева материала,
- 2) плазма высокочастотного разряда, которая осуществляет плавление и испарение исходного крупного порошка или стружки.

Используется для получения **порошков многих металлов** и металлических соединений с частицами сферической формы с размером более **50 нм**

Метод лазерного нагрева

Лазер — оптический квантовый генератор. является источником оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии.

Лазеры бывают:

- газовые,
- жидкостные
- твердотельные.

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

Нагрев электрической дугой

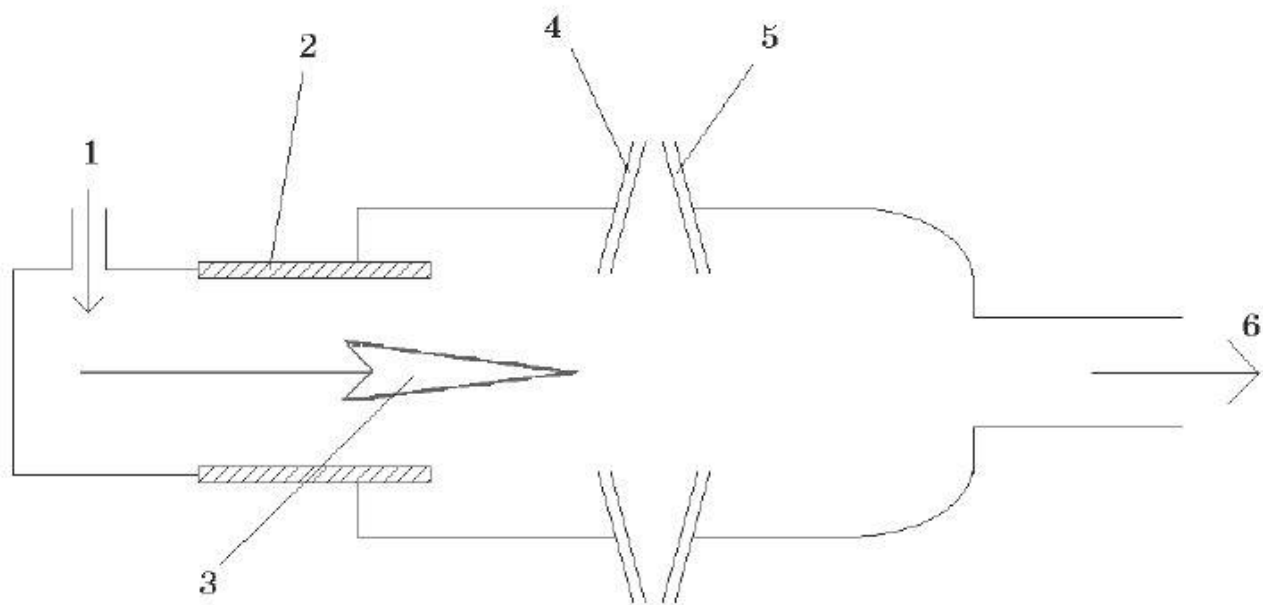


Схема реактора с электродуговым
плазмотроном постоянного тока:

1 — ввод плазмообразующего газа;

2 — электроды;

3 — плазма;

4 — ввод дисперсного вещества;

5 — ввод запального холодного газа;

6 — вывод продукта

1) Инертная среда

2) Смешанная, инертно-водородная среда (Ar-H₂) – более эффективно.

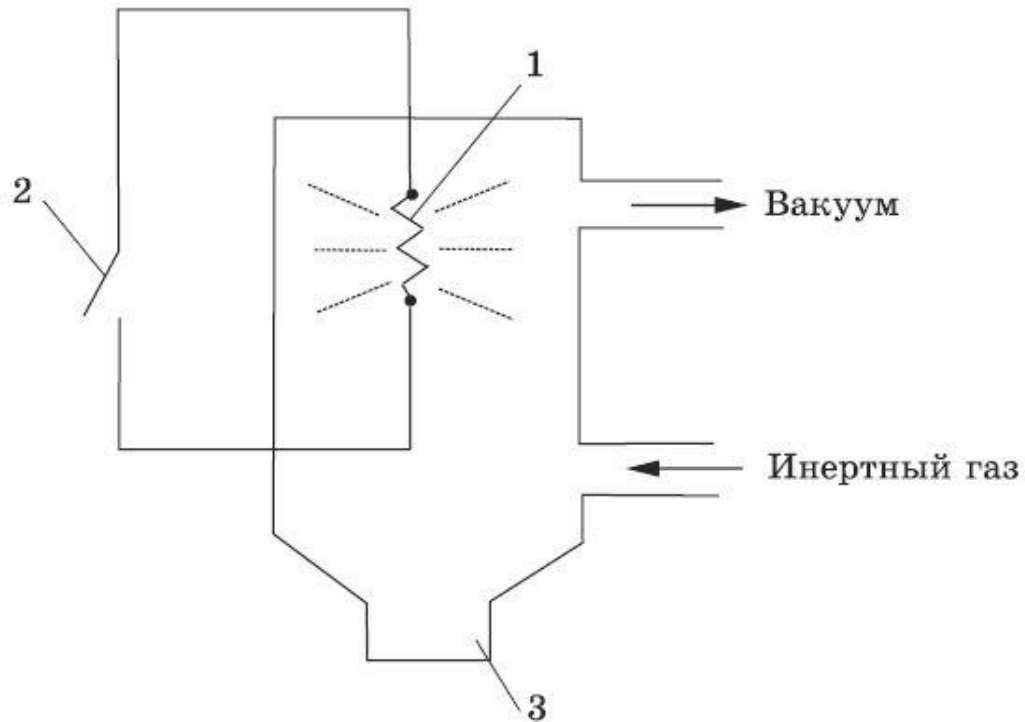
В этом случае происходит взаимодействие металла с атомарным водородом, растворимость которого намного выше, чем молекулярного. Пересыщение расплава водородом приводит к ускорению испарения металла.

Производительность процесса возрастает в 10-10⁴ раз по сравнению с традиционным вариантом.

Используется для получения нанопорошков Fe, Ni, Co, Si и других металлов, а также двойных композиций, например Fe-Cu, Fe-Si.

Форма частиц близка к сферической.

Электрический взрыв проводников



Принципиальная схема установки для получения нанопорошка взрывом проводника:
1 — проводник; 2 — разрядник; 3 — наполнитель

Тонкие проволочки металла диаметром 0,1-1 мм помещают в камеру, где импульсно к ним подают ток большой силы. Продолжительность импульса 10^{-5} - 10^{-7} с, плотность тока 10^4 - 10^6 А/мм².

Проволочки мгновенно разогреваются и испаряются.

Процесс проводится в аргоне или гелии при давлении 0,1-60 МПа.

Электровзрыв проводника сопровождается резким изменением агрегатного состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии, а также генерацией ударных волн, при этом создаются условия для быстрого (со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К/с) нагрева металлов до высоких температур ($T > 10^4$ К)

На стадии взрыва металл перегревается выше температуры плавления, расширение вещества происходит со скоростью до $5 \cdot 10^3$ м/с, и перегретый металл взрывообразно диспергируется

Давление и температура во фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен мегапаскалей (тысяч атмосфер) и $\sim K^4$

Образование частиц происходит в свободном полете. Конденсат металла осаждается на стенках камеры в виде дисперсного порошка.

Регулируя условия взрыва, можно получать порошки с размером частиц от **100 мкм до 50 нм**. Средний размер частиц монотонно убывает с ростом плотности тока и сокращением длительности импульса

Сферические порошки Fe, Ti, W, Mo, Co с размером частиц 40-100 нм – **инертная среда**, порошки пирофорны (воспламеняются в воздухе), их пассивацию проводят медленным окислением или нанесением покрытий

оксидов металлов **Al, Ti, Zr**, нитриды, карбиды или их смеси с размером частиц **10-50 нм** – **среда с воздухом, дистиллированной водой, парафина, технического масла**

- **Классификация способов получения нанопышек методом электровзрыва проводников по скорости ввода энергии**

Медленный взрыв: время ввода энергии, необходимой для полного разрушения проводника, намного больше времени развития макроскопических неустойчивостей τ_m которое определяется по формуле:

$$\tau_m = \frac{r_0(4\pi\rho)^{1/2}}{H_0\Omega}$$

где r_0 - начальный радиус проволоочки, ρ - плотность жидкого металла, H_0 - напряженность магнитного поля, Ω - инкремент нарастания возмущений

Диспергирование металла является следствием развития неустойчивостей (магнитогидродинамических, перетяжечных или обусловленных силами поверхностного натяжения).

Разрушение проводника происходит неоднородно по длине. Испарение локализуется в зонах перетяжек. При этом до начала разрушения проводника испаряется относительно небольшая его часть. Большая же часть разбрызгивается в виде капель жидкого металла, которые затем могут испаряться за счет энергии, выделяющейся в дугах, возникающих между каплями.

Плотность тока при медленном электровзрыве не более 10^7 А/см².

Быстрый взрыв - время ввода энергии в проводник меньше времени развития неустойчивостей.

В процессе расширения продукты взрыва сохраняют цилиндрическую симметрию без изгибов и перетяжек. При этом обеспечивается однородность нагрева материала проводника при взрыве, что является одним из наиболее существенных факторов, влияющих на образование частиц в условиях ЭВП.

Быстрый взрыв происходит при плотностях тока, больших 10^7 А/см². При этом введенной энергии, как правило, достаточно для полного испарения проводника.

Сверхбыстрый взрыв - скорость энерговыделения в проводнике сверху ограничивается скоростью диффузии магнитного поля в проводник, при этом существенно влияние скин-эффекта.

Сверхбыстрый взрыв реализуется при условии, если время нарастания тока, протекающего по проводнику, оказывается меньше скинового времени τ_s , определяемого по формуле:

$$\tau_s = \frac{\mu\mu_0}{\rho} r^2$$

где r - радиус проводника, ρ - удельное электрическое сопротивление металла, μ - магнитная проницаемость, μ_0 - магнитная постоянная

Скин-эффект — эффект уменьшения амплитуды электромагнитных волн по мере их проникновения вглубь проводящей среды. В результате этого **эффекта**, например, переменный ток высокой частоты при протекании по проводнику распределяется не равномерно по сечению, а преимущественно в поверхностном слое.

Сверхбыстрый взрыв происходит обычно при плотностях тока более 10^8 А/см² преимущественно на проводниках большого диаметра.

В этом режиме процесс разрушения развивается неоднородно по радиусу проводника. Взрываются последовательно только его поверхностные слои, в то время как центральные области могут оставаться относительно холодными.

Еще один вид разрушения проводников, не относящийся к взрыву, но зачастую имеющий место при протекании разрядного тока через проводник.

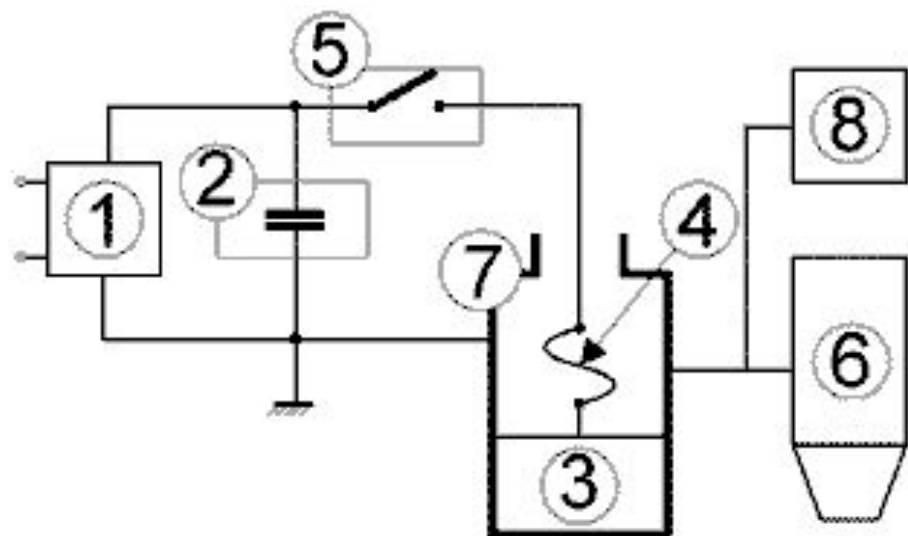
Это распад проводника на капли после его плавления - случай, когда подводимой энергии недостаточно для испарения проводника.

В зависимости от плотности окружающей среды (γ) электрические взрывы проводников условно разделяют на три класса:

- взрывы при малой плотности окружающей среды (в вакууме, $\gamma < 10^{-6}$ г/см³);
- взрывы при повышенной плотности окружающей среды (в воздухе и в атмосфере других газов при различных давлениях, $10^{-4} < \gamma < 10^{-1}$ г/см³);
- взрывы в конденсированных средах (в воде, других жидкостях, твердых телах, $\gamma > 0,6-0,8$ г/см³)

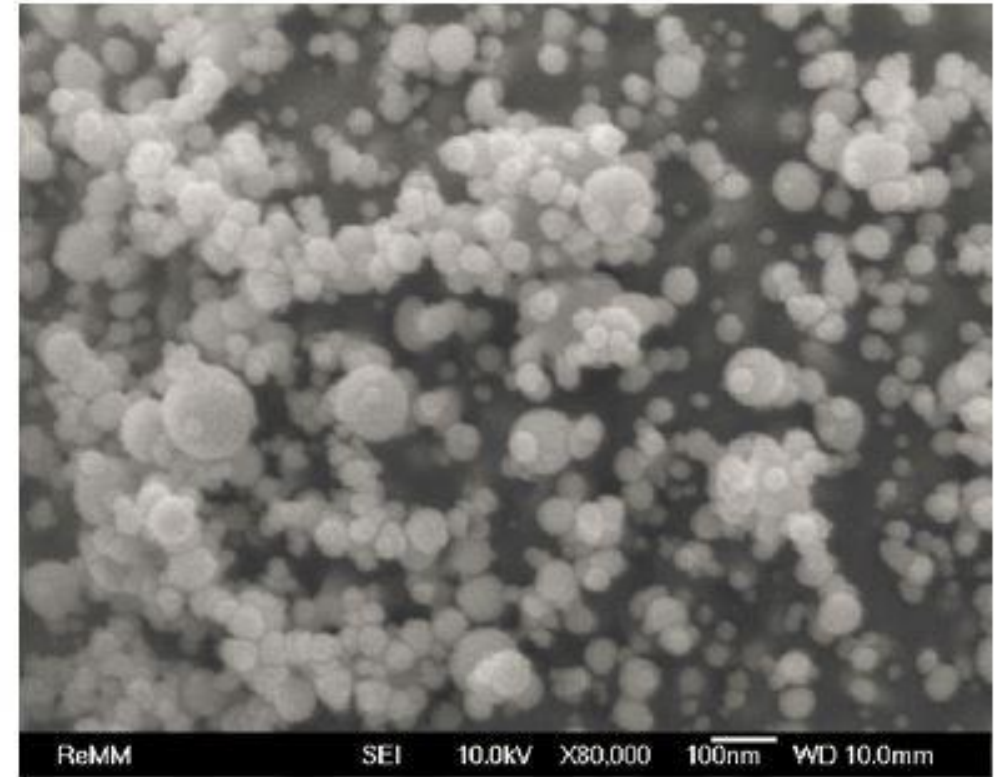
Помещение проводника в более плотную среду задерживает развитие неоднородностей, расширение испаряемого материала

Установка "УДП-150« для получения нанопорошков методом электровзрыва проводников



От высоковольтного источника питания - 1 заряжается ёмкостной накопитель энергии - 2. Механизм подачи проволоки - 3 обеспечивает автоматическую установку взрываемого отрезка проволоки - 4 между двумя электродами. Как только отрезок проволоки займет заданное положение, включается коммутатор - 5, происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки, и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе - 6, пассивируется и поступает на дальнейшую переработку. Объем камеры - 7 вакуумируется, а затем заполняется газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения - 8.

Металл проволоки	Производительность установки, г/час
Al	50
Cu	100
W	80



**Микрофотография частиц
нанопорошка вольфрама
(100 нм и менее)**

Среда

Процесс в вакууме - эффективны для получения порошков с особыми свойствами, а также для большого числа труднолетучих и тугоплавких материалов. Получают нанопорошки **металлов Ni, Al, Zn, Pb, Mn, Fe, Co**, а также **порошки сплавов** с размером частиц **50-100 нм**.

Процесс в среде инертного газа - обычно поддерживается давление 10^{-10^2} Па. Инертный газ - гелий, аргон, ксенон или азот. Получают порошки **щелочных и щелочноземельных**, т. е. химически активных металлов, давление около 1 атм, в среде аргона. Размер получаемых этим способом частиц составляет **10-100 нм**.

Способы охлаждения

Эффективны с точки зрения уменьшения размера частиц.

- охлаждающие поверхности

- конденсация в вакууме на движущийся масляный подслой позволяет получать частицы диаметром 10 нм, а в ряде случаев даже меньше. Продуктом процесса является взвесь порошка в масле, которая часто может применяться и без последующей сепарации. Также этим методом получены аморфные порошки металлов с удельной поверхностью 10-25 м /г.

Защита наноматериалов от окисления - конденсации в различные среды

- Матричный синтез наночастиц металлов: конденсация атомов металлов в вакууме на поверхность стационарных или растущих органических пленок-матриц при низких температурах (~77 К). Для испарения металлов в этом случае используется резистивный и электроннолучевой нагрев. В результате образуются очень мелкие частицы размером 1-10 нм либо аморфные осадки. Этим способом получены частицы Cr, Ni, Al в бензольной матрице.
- По сравнению с конденсацией металлов на неорганические подложки матричный метод обладает преимуществами:
 - относительно легкое получение металлоорганических композитов, из которых в ряде случаев удастся выделять металлические порошки
 - возможность осуществления катализа непосредственно в ходе процесса без промежуточных стадий выделения и приготовления катализатора

Преимущества методов испарения-конденсации :

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

Недостатки методов:

- необходимость сложного оборудования, высокую трудоемкость;
- использование в качестве исходного вещества уже готовых металлов или материалов нужного состава;
- широкое распределение частиц по размерам

Вакуум–сублимационная технология

В основе метода лежит изменение агрегатного состояния вещества — возгонка

Процесс получения нанопорошков включает **3 основные стадии.**

1. Готовится исходный раствор обрабатываемого вещества или нескольких веществ.
2. Замораживания раствора — имеет целью зафиксировать равномерное пространственное распределение компонентов, присущее жидкости, для получения минимально возможного размера кристаллитов в твердой фазе.
3. Третья стадия — удаление из замороженного раствора кристаллитов растворителя путем его возгонки.

В результате проведения всех технологических операций получается пористое тело, образованное кристаллитами растворенных веществ, слабо связанными между собой посредством «мостов».

Незначительное механическое воздействие разрушает пористое тело, в результате чего образуется порошок, размер частиц которого по порядку величины равен размеру частиц растворенных солей, сформировавшихся на стадии замораживания.

Эффективность применения вакуум-сублимационной технологии зависит от 2-й стадии, поскольку именно стадия замораживания раствора исходных веществ предопределяет структуру продукта и его свойства.

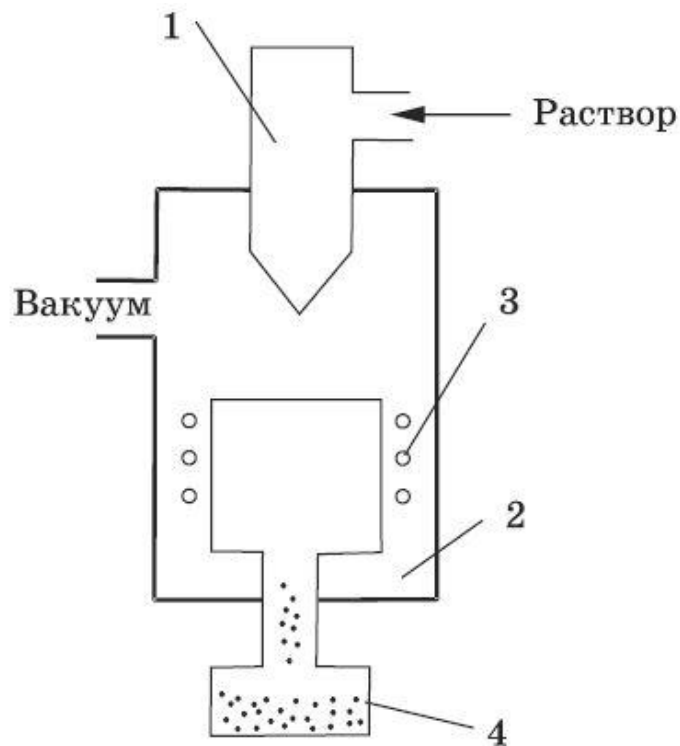
Например, с повышением скорости замораживания **размер** образующихся структурных элементов, как правило, **уменьшается**, а равномерность пространственного распределения компонентов возрастает.

Основные способы замораживания исходного раствора, применяемыми для получения нанопорошков:

1. распыление в криогенные жидкости (обычно в жидкий азот),
2. распыление в вакуум (испарительное замораживание),
3. распыление или тонкослойное нанесение раствора на охлаждаемую металлическую поверхность (контактная кристаллизация)

Достаточная эффективность и устойчивая реализация технологического процесса – **для 2-го и 3-го способов**

Испарительное замораживание



1 — смеситель; 2 — вакуумная камера и холодильник; 3 — нагреватель; 4 — накопитель

Испарительное замораживание (или самозамораживание) растворов реализуется за счет интенсивного испарения растворителя в вакууме, при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точке

- В холодильную установку, где поддерживается рабочее давление 0,05 мм рт. ст. и температура не выше -40°C , из смесителя подается исходный раствор. При этом струя жидкости диспергируется на капли, которые замораживаются в полете.
- Образовавшиеся криогранулы заполняют емкость нагревателя, в котором осуществляется процесс сублимации из них растворителя. В результате получается продукт в виде массы сферических гранул, состоящих из растворенного вещества.

Наноматериалы: ферриты, оксиды, нитриды, карбиды, соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью и др.

Преимущества вакуум-сублимационной технологии:

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

Недостатки:

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

Получение наноматериалов с использованием твердофазных превращений

Диспергирование осуществляется в твердом веществе без изменения агрегатного состояния

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния - один из способов получения массивных наноматериалов.

Метод заключается в получении аморфного материала, например, закалкой из жидкого состояния, а затем его кристаллизацией в условиях контролируемого нагрева.

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

Получаемые в результате процесса размеры кристаллитов зависят от **природы материала и вида термообработки**.

Например, размер зерна в селене гексагональной модификации в зависимости от температуры отжига имел величину от **13 до 70 нм**, а в сплаве **Fe-Mo-Si-B** — от **15 до 200 нм**.

Преимущества метода контролируемой кристаллизации из аморфного состояния

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

Ограничения:

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

Способ облучения сплавов высокоэнергетическими частицами

В результате радиационного воздействия происходит формирование дислокационных петель и их перестройка в субграницы и границы нанокристаллов.

Облучение проводится ионами Кг с энергией 1,5 МэВ при температурах 500-700 °С на установке, совмещающей электронный микроскоп и ускоритель ионов.

Формирование наноструктуры осуществлено на аустенитных сталях X15H15M3T1 и X16H8M3. Размер зерен наноматериалов составил 20-85 нм.