# 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:

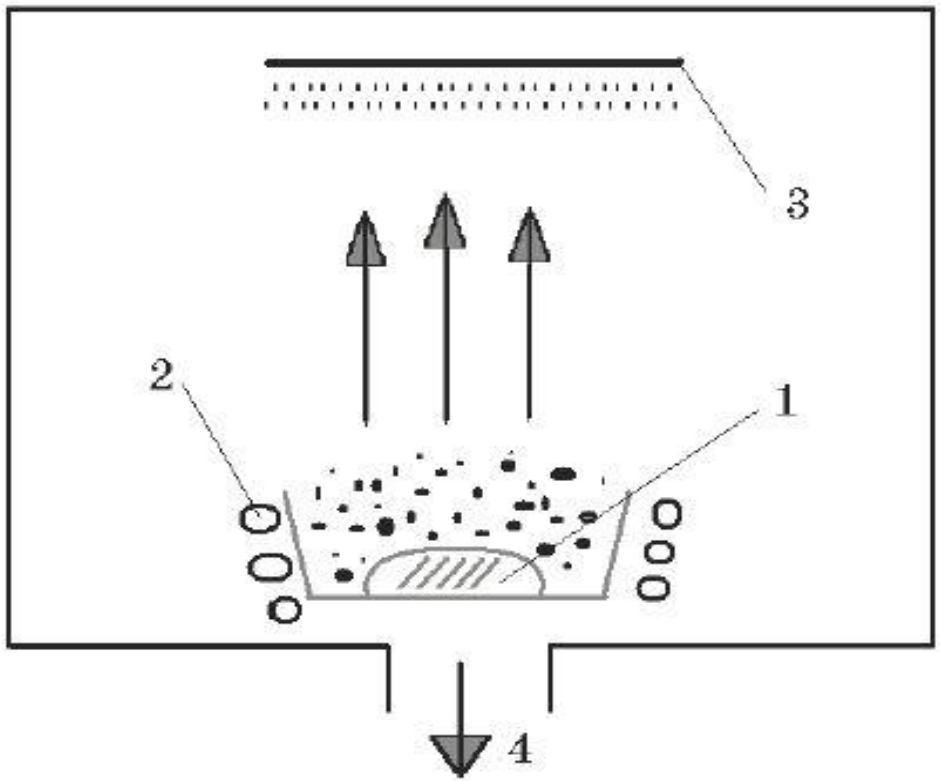
- резистивный,
- лазерный,
- плазменный,
- электрической дугой,
- индукционный,
- ионный способы

## 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.

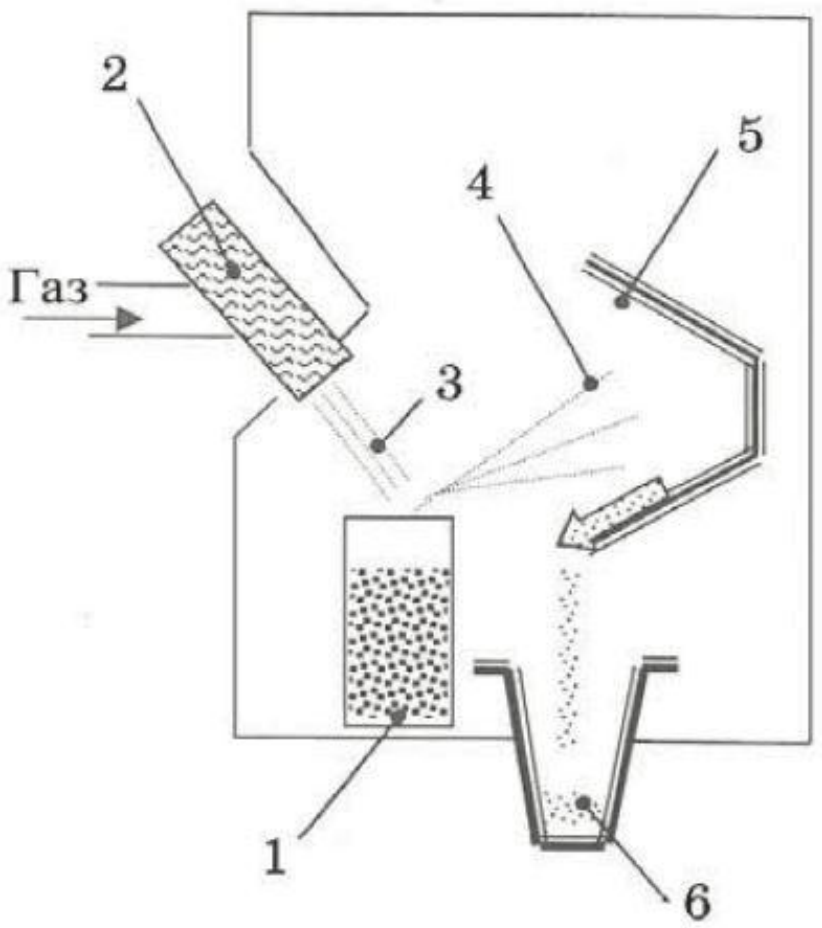
В технологических процессах обычно используют **низкотемпературную плазму**, получаемую при температурах 2000-20000 К и диапазоне давлений $10^{\sim 5}$-$10^{3}$ МПа.

**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




Нагрев и испарение дипергируемого 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; б — емкость для сбора продукта

**Конденсация диспергируемого вещества** в плазменных процессах производится

- потоком газа-охладителя
- охлаждаемыми поверхностями.

Скорость охлаждения:

- **более 10 $^{5}$°С/м** достаточен для порошков тугоплавких металлов с размерами частиц **5-100 нм**.
- **$10^{5}$-$10^{8}$ °С/с** - порошки Al с размером частиц 0,5-50 нм и удельной поверхностью $S_{уд}$ (70-30)-$10^{3}$ м$^{2}$ /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

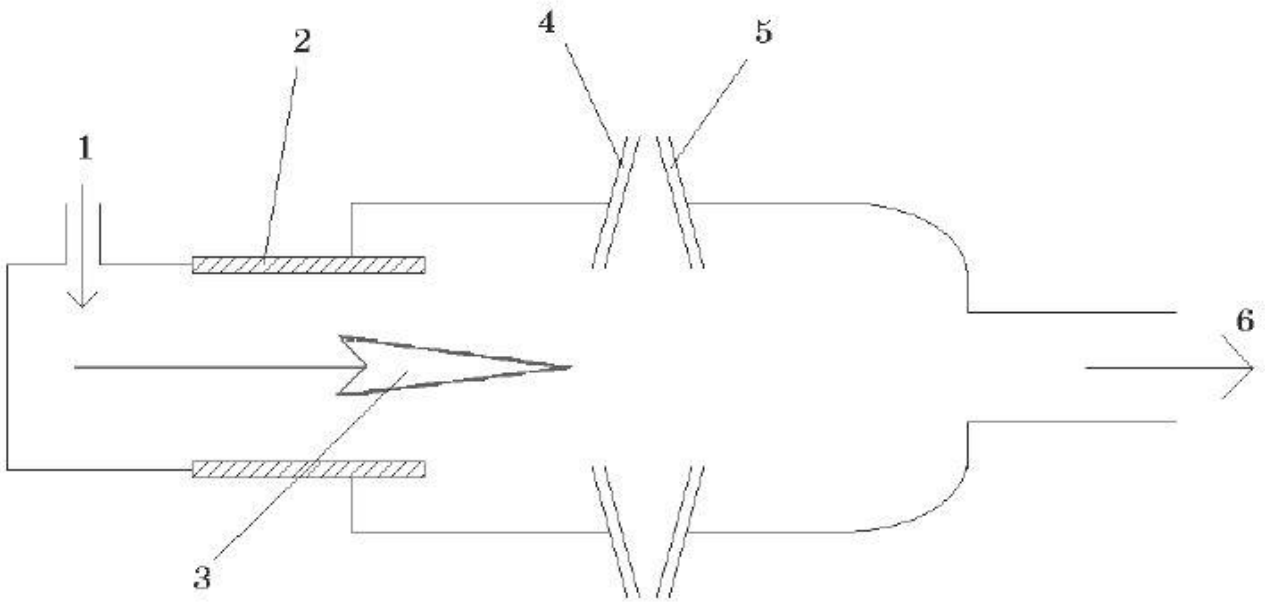



**Схема реактора с электродуговым плазмотроном постоянного тока**:

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-$H_2$) – более эффективно.

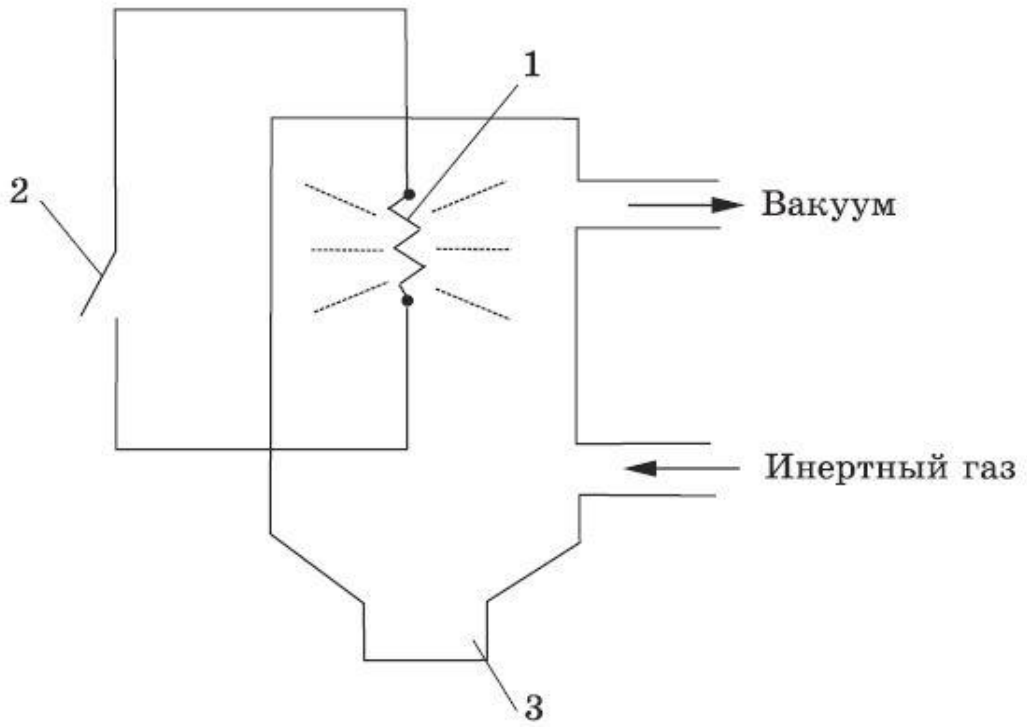
В этом случае происходит взаимодействие металла с атомарным водородом, растворимость которого намного выше, чем молекулярного. Пересыщение расплава водородом приводит к ускорению испарения металла.

Производительность процесса возрастает в 10-$10^4$ раз по сравнению с традиционным вариантом.

Используется для получения нанопорошков Fe, Ni, Co, Cи 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/мм$^2$.

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 резуль тате интенсивного выделения в нем энергии, а также генерацией ударных волн, при этом создаются условия для быстрого (со скоростью более $1 * 10^{7}$ 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 $5*10^3$ м/с, и перегретый металл взрывообразно диспергируется

Давление и температура во фронте возникающей ударной волны достигают нескольких сотен мегапаскалей (тысяч атмосфер) и ~ $К^4$

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 нанопошков методом электровзрыва проводников по скорости ввода энергии**

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

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

где $r_0$ - начальный радиус проволочки, ρ - плотность жидкого металла, $H_0$ - напряженность магнитного поля, Ώ - 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 ви де капель жидкого металла, которые затем могут испаряться за счет энергии, выделяющейся в дугах, возникающих между каплями.

Плотность тока при медленном электровзрыве не более $10^7$ $А/см^2$ .

***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/см$^2$ 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 $\tau_5$, определяемого по формуле:

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

где r - радиус проводника, ρ - удельное электрическое сопротивление металла, μ - магнитная проницаемость, $\mu_0$ - 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/см$^2$ 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.

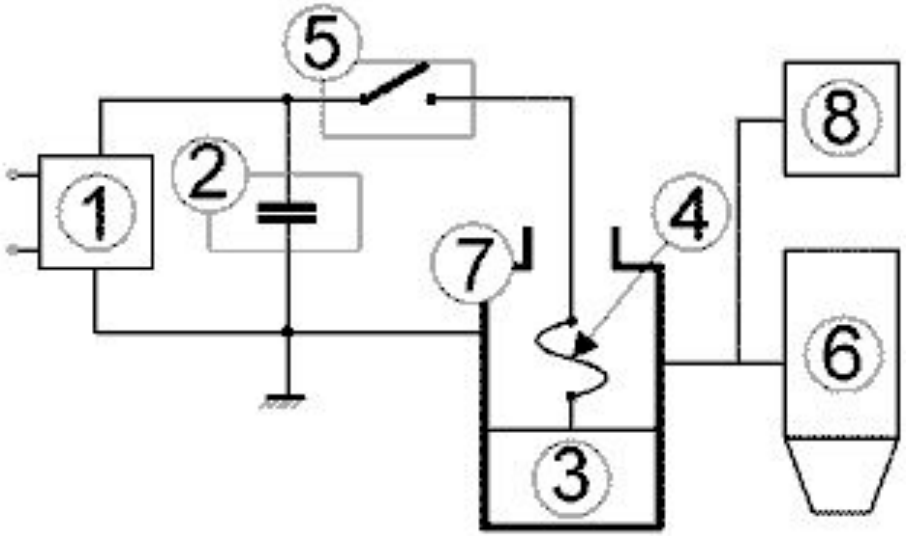
Это распад проводника на капли после его плавления - случай, когда подводимой энергии недостаточно для испарения проводника.

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

- взрывы при малой плотности окружающей среды (в вакууме, $\gamma < 10^{-6}$ г/см$^3$);
- взрывы при повышенной плотности окружающей среды (в воздухе и в атмосфере других газов при различных давлениях, $10^{-4} < \gamma > 10^{-1}$ г/см$^3$);
- взрывы в конденсированных средах (в воде, других жидкостях, твердых телах, $\gamma > 0{,}6\text{-}0{,}8$ г/см$^3$)

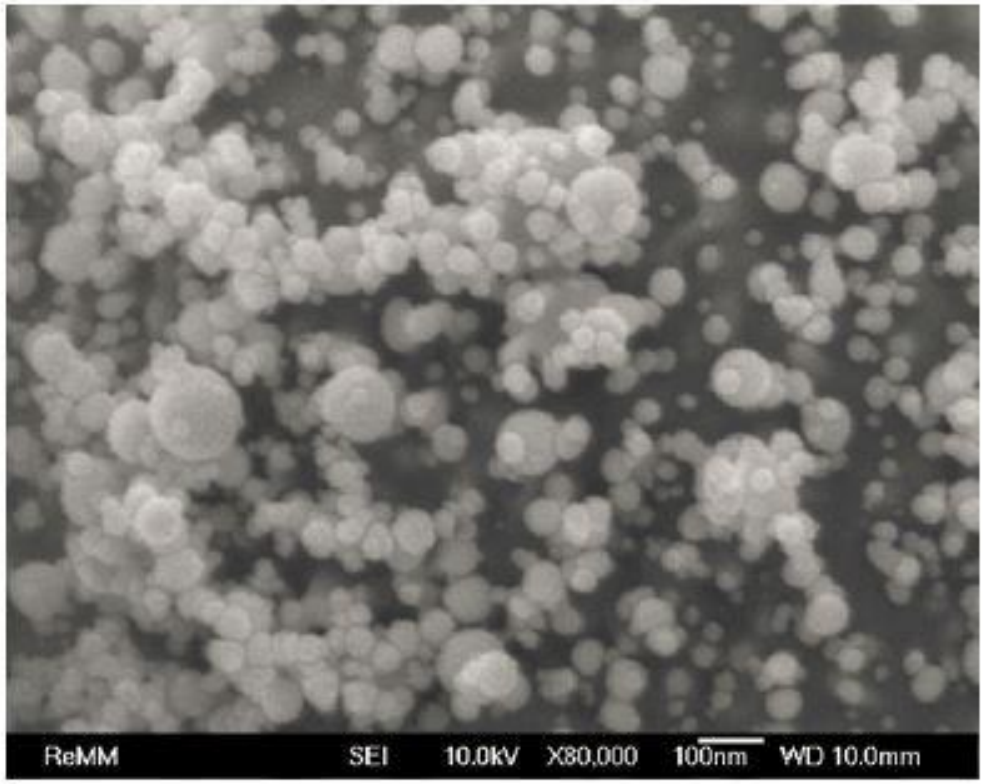
Помещение проводника в более плотную среду задерживает развитие неоднородностей, расширение испаряемого материала

# 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 $10\text{-}10^2$ 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

**Э**ффективны 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, Ап 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 удается 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 компо нентов, 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.

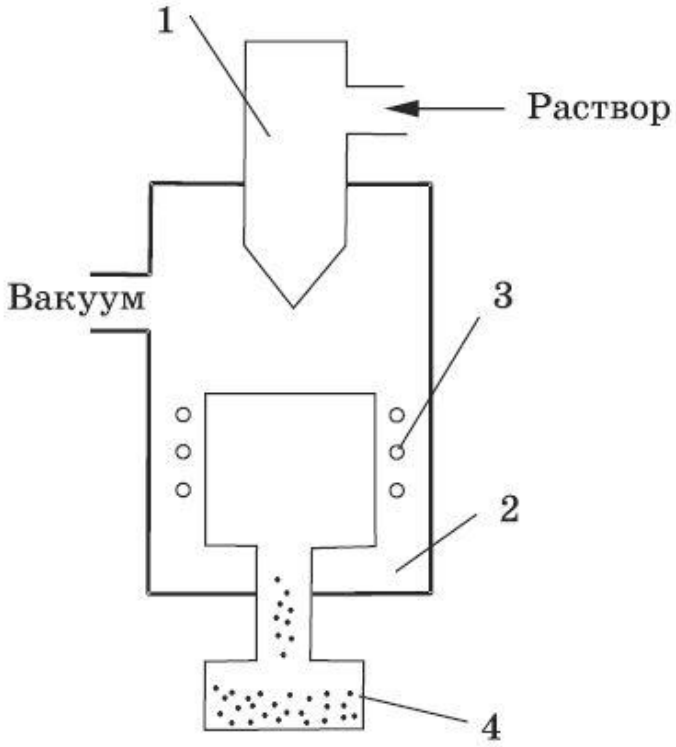
Например, с повышением скорости замораживания **размер** образующихся структурных элементов, как правило, **уменьшается**, а равномерность пространственного распределения компонентов возрастает.

**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 °С, 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-Cn-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 Х15Н15М3Т1 и Х16Н8М3. Размер зерен наноматериа лов составил 20-85 нм.