

Научно-исследовательская работа

Химия

**ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Выполнила:*

***Коновалова Анастасия Андреевна***

*учащаяся 9 класса*

*Гимназия № 24 Города Ставрополя имени*

*Генерал-лейтенанта юстиции М. Г.*

*Ядрова, Россия, г. Ставрополь*

*Выполнил:*

***Шановалов Олег Дмитриевич***

*учащаяся 9 класса*

*МБОУ СОШ №22 Города Ипатово*

*Ставропольский край, Россия, г. Ипатово*

*Руководитель:*

***Хохлова Зоя Александровна***

*Учитель химии*

*Гимназия № 24 Города Ставрополя имени*

*Генерал-лейтенанта юстиции М. Г.*

*Ядрова, Россия, г. Ставрополь*

## **Введение**

В современном мире создание и усовершенствование материалов и технологий для их производства и обработки играют ключевую роль в формировании экономической силы и являются важной областью научных исследований. Одним из ведущих направлений развития современной материаловедческой науки являются наноматериалы и нанотехнологии.

Понятие наноматериалов включает в себя разнообразные дисперсные и массивные материалы, в структуре которых присутствуют элементы, такие как зерна, кристаллиты, блоки, кластеры, размеры которых не превышают 100 нм. Они обладают новыми свойствами, как по качеству, так и по функциональным и эксплуатационным характеристикам. В свою очередь, нанотехнологии включают различные методы и техники, которые позволяют создавать и модифицировать наноматериалы с контролируемыми свойствами, а также интегрировать их в более крупные и сложные системы.

## **Основная часть**

В современном мире существует несколько категорий технологических методов получения наноматериалов, каждая из которых представляет собой различные подходы к созданию этих структурно уникальных материалов. К числу таких методов относятся: процессы, основанные на применении порошковой металлургии; методы, использующие аморфные прекурсоры для формирования наноматериалов; поверхностные технологии, включающие создание наноструктурных покрытий и модифицированных слоев; методы, основанные на интенсивной пластической деформации материалов; а также комплексные подходы, включающие последовательное или параллельное применение нескольких различных технологий для достижения желаемого результата. Каждый из этих методов имеет свои особенности и преимущества,

что позволяет выбирать наиболее подходящий под конкретные требования и условия производства наноматериалов [5].

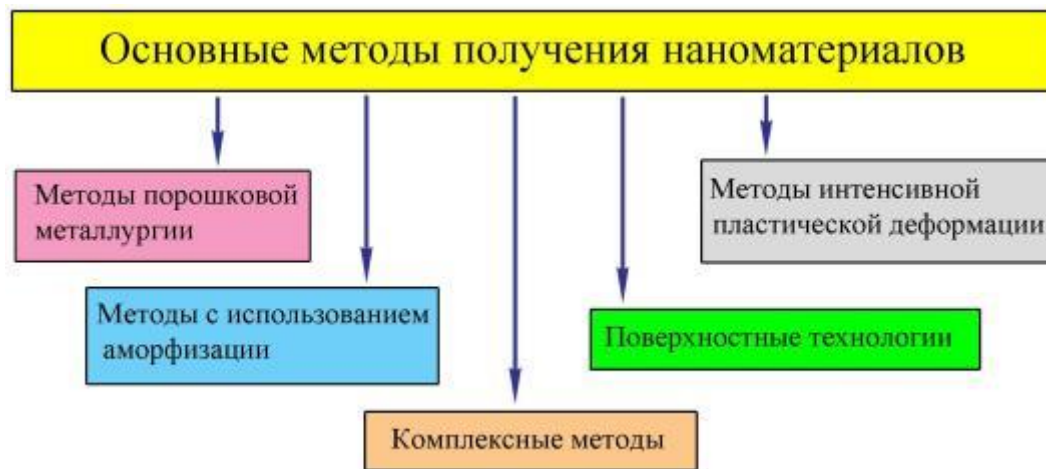


Рисунок 1 – Основные методы получения наноматериалов

Одними из основных методов получения высокодисперсных материалов являются методы порошковой металлургии. Так, исследования в области порошковой металлургии находят свои корни еще в Древнем Египте, где в III веке до н.э. использовались металлические порошки для создания различных изделий. Однако, массовое производство таких изделий началось лишь с середины 19 века. В ходе развития порошковой металлургии были созданы новые материалы, включая псевдосплавы, которые состоят из несплавленных литых компонентов с контролируемыми характеристиками, такими как механические и магнитные свойства. Сегодня изделия, произведенные с применением порошковой металлургии, широко используются в различных отраслях, включая автомобильную и аэрокосмическую промышленности, производство электроинструментов и бытовой техники. Технология продолжает развиваться, предлагая новые методы и способы производства металлических порошков. Существует несколько способов получения металлических порошков, включая механическое измельчение металлов, распыление расплавов с использованием сжатого воздуха или инертных газов,

восстановление руды или оксидов металлов, электролитический метод, а также использование сильного тока в вакууме. Для получения специализированных порошков могут использоваться также другие методы, такие как осаждение, науглероживание, термическая диссоциация летучих соединений и т. д. Процесс изготовления деталей методом порошковой металлургии включает в себя несколько этапов: смешивание порошков, формование, спекание и калибрование. Смешивание порошков проводится с целью получения однородной механической смеси различных компонентов порошков. Далее, изготовление изделий осуществляется путем холодного прессования с высоким давлением в металлических формах. Полученные изделия подвергаются спеканию при температурах ниже точки плавления металла, что превращает прессованный порошок в монолитное изделие. Наконец, производится калибрование изделий для достижения необходимой точности размеров, улучшения качества поверхности и повышения прочности [7].

Вторым основным методом получения различных наноматериалов являются методы с использованием аморфизации. Так, аморфные металлические сплавы представляют собой новый и перспективный класс материалов, характеризующихся отсутствием дальнего порядка в расположении атомов упаковки. Достижение аморфного состояния происходит за счет сверхбыстрого охлаждения материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Существует несколько методов получения аморфных сплавов, включая высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку, химическое или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку, оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом, лазерную обработку смеси порошков, закалку из жидкого состояния и др. В настоящее время наиболее изученным и широко используемым методом получения аморфных сплавов является закалка из жидкого состояния. Производство лент, фольг и проволоки проводится с использованием водоохлаждаемого барабана или быстро вращающегося водоохлаждаемого диска. Для получения аморфных

сплавов также могут использоваться методы расплавления сплава токами высокой частоты, вытягивания и быстрого охлаждения аморфной нити в жидкой среде. В зависимости от химического состава и скорости охлаждения возможно получение аморфного состояния. Химический состав сплава может определяться двумя подходами: добавлением специальных легирующих элементов-аморфизаторов или выбором сплавов с определенной базовой эвтектикой. После получения аморфного состояния часто проводится отжиг для частичного перехода к более стабильному состоянию. Однако метастабильность остается, и при нагреве материал переходит в кристаллическое состояние. Для ряда сплавов возможно получение нанокристаллической или аморфно-нанокристаллической структуры непосредственно при закалке расплава, но в большинстве случаев используется контролируемая кристаллизация сплавов из аморфного состояния при термообработке [6].

Также одним из основных методов получения наноразмерных материалов выступают методы с использованием интенсивной пластической деформации. Этот класс методов получения наноструктурных материалов опирается на пластическую деформацию при высоких давлениях и низких температурах, применяемых с большими степенями деформации. В результате такой обработки происходит значительное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах, приводящее к получению наноразмерных деталей. При разработке и применении этих методов учитывается несколько факторов: формирование ультрамелкозернистых структур с большим количеством угловых границ зерен, обеспечение стабильности свойств материала за счет равномерного формирования наноструктур по всему объему, предотвращение механических повреждений и трещин даже при интенсивной деформации. Эти методы позволяют получать объемные металлические наноматериалы без пористости. Хотя размер зерен в материалах, получаемых такими методами, обычно превышает 100 нм, структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, характеризуется значительной неравновесностью из-за низкой

плотности свободных дислокаций и преимущественно большеугловым характером границ зерен. Поэтому обработанные изделия часто подвергаются дополнительной термообработке или пластической деформации при повышенных температурах и больших степенях деформации.

В настоящее время наиболее разработаны два следующих метода:

Метод кручения под высоким давлением, основанный на принципе наковальни Бриджмена. В этом методе образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа. Затем на образец накладывается деформация с большими степенями (10 и более) при вращении нижней бойки, что заставляет образец деформироваться сдвигом. Образец имеет форму диска с диаметром 10-20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала и предотвращает разрушение образца. Структура материала начинает измельчаться уже после деформации на пол-оборота образца и достигает ультрамелкозернистой структуры после нескольких оборотов. Средний размер зерен может достигать 100-200 нм и зависит от условий деформации, таких как давление, температура, скорость и материал.

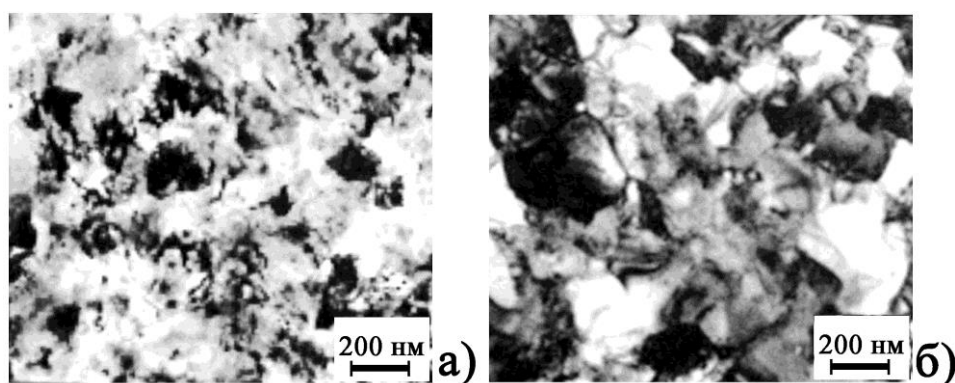


Рисунок 2 –Наноструктуры меди, полученной разными методами: а-методом кручения под высоким давлением, б- методом равноканального углового прессования

Метод равноканального углового прессования, позволяющий получать более крупные детали с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм. В этом методе материал многократно продавливается через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Угол между каналами обычно составляет 90 градусов, что обеспечивает степень истинной деформации при продавливании. Температура процесса может быть комнатной или слегка повышенной. Проблемой при этом методе является сохранение целостности образцов для малопластичных и труднодеформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен от 200 до 500 нм [1].

Еще одними из популярных методов получения являются методы с использованием технологий обработки поверхности. Дело в том, что обработка поверхностей материалов на сегодняшний день является одним из самых динамично развивающихся направлений в области материаловедения. Методы, связанные с созданием модифицированных слоев на поверхности материалов, особенно металлических, уже достаточно хорошо изучены, отточены и широко применяются на практике. Многие из этих методов или их усовершенствованные версии могут рассматриваться как нанотехнологии, поскольку способны создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности материалов, композитные материалы с нанокomпонентами, а также наноматериалы в форме нано- и микроизделий.

Эти методы можно условно разделить на две крупные категории: технологии, базирующиеся на физических процессах, и технологии, основанные на химических процессах. Среди всех nanoориентированных методов обработки поверхности на сегодняшний день наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий, известные как технологии PVD (Physical Vapor Deposition) и CVD (Chemical Vapor Deposition). Следует отметить, что покрытия, полученные с помощью этих методов, обладают высокой адгезией к поверхности, а тепловое воздействие на материал основы обычно минимально.

Технологии, основанные на физических процессах, включают в себя метод физического осаждения из паровой фазы, часто обозначаемый английской аббревиатурой PVD. Этот метод начинается с превращения материала для покрытия из конденсированного состояния в паровую фазу, после чего пар транспортируется к подложке, где происходит осаждение материала и формирование покрытия. Использование вакуума облегчает превращение материала в паровую фазу.

Одними из наиболее масштабных методов получения новых наноматериалов являются химические методы. Так, Существует группа технологий, которая базируется на применении химических реакций соединений металлов в газовой фазе. В рамках этих технологий соединения металлов разлагаются термически в определенной зоне реакционной камеры, образуя твердый осадок в виде нанопорошка и газообразные вещества или вступая в химические реакции с образованием порошка и газообразных продуктов. Исходным сырьем для этого могут служить галогениды металлов (в основном хлориды), алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды. Размер частиц в полученных порошках можно регулировать путем контроля температуры и скорости осаждения. Этими методами были получены нанопорошки различных веществ, таких как кремний, бор, оксиды титана, циркония, алюминия, а также нитриды, карбиды и карбонитриды кремния, а также диборид титана, с размерами частиц от 20 до 600 нм.

В данной группе технологий можно выделить два основных метода: перенос через газовую фазу и восстановление с последующим разложением. Примером первого метода может служить процесс, основанный на последовательности повторяющихся химических реакций с участием хлоридов металлов. Примером второго метода может быть процесс, основанный на реакциях синтеза и последующего разложения карбониллов [8].

Недавно был разработан метод высокотемпературного гидролиза, который также можно отнести к технологиям химического осаждения из



паровой фазы. Этот метод основан на взаимодействии соединений, преимущественно хлоридов, в водородно-кислородном пламени. Он позволяет получать многокомпонентные соединения, включая различные нанопорошки.

Другая группа технологий, известных как технологии высокоэнергетического синтеза, основана на реакциях, протекающих с высокой скоростью в условиях далеких от равновесия при высокоэнергетическом воздействии. Для получения нанопорошков применяются два метода: детонационный и плазмохимический. Детонационный синтез основан на воздействии ударной волны на смесь исходных реагентов с давлением до нескольких десятков ГПа. Плазмохимический синтез осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы, где исходные вещества переходят в газообразное состояние и конденсируются в виде нанопорошка с частицами правильной формы размером от 10 до 200 нм.

Также существует группа методов, которая представляет собой один из наиболее изученных способов получения нанопорошков. В основе этой группы лежит проведение химических реакций в водных растворах солей, причем применяются различные методы [3].

Один из таких методов - химическое осаждение. После приготовления растворов солей металлов создаются подходящие условия для осаждения, добавляется вещество-осадитель, и происходит осаждение порошка оксида металла с последующим отделением осадка гидроксида. Условия осаждения могут регулироваться изменением pH, температуры, добавлением буферных растворов. В качестве осадителей часто используются растворы аммиака, углекислого аммония, щавелевой кислоты, оксалата аммония, а в качестве осаждаемых веществ - растворимые азотнокислые соли. Метод позволяет получать нанопорошки оксидов, а при необходимости - металлические нанопорошки путем их термообработки в восстановительной среде. Этот метод также применяется для получения многокомпонентных порошков, когда из многокомпонентных растворов осаждают сразу несколько соединений. Однако

основными недостатками этого метода являются использование больших объемов, содержание примесей в порошках и разброс частиц по размерам.

Золь-гель процесс был разработан специально для получения оксидной керамики. Процесс включает в себя приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационную полимеризацию, а затем гидролиз. В результате получается оксидный полимер (гель), который подвергается старению, промывке, сушке и термообработке. Этот метод обладает высокой чистотой и однородностью синтезированных соединений, а также позволяет получать разнообразные нанопорошки.

Метод жидкофазного восстановления из растворов применяется для получения только нанопорошков металлов с низкими значениями восстановительного потенциала, таких как медь, серебро, никель. Он заключается в приготовлении раствора органической соли металла, добавлении сильного восстановителя и отделении выпавшего в осадок металлического нанопорошка. Этот метод обеспечивает получение частиц размером 20-40 нм с низким разбросом по размерам.

Метод гидротермального синтеза использует химические реакции гидротермального разложения и окисления в водных средах при повышенных температурах и давлениях. Он позволяет получать нанопорошки оксидов с узким разбросом частиц по размерам, но обладает высокой стоимостью и сложностью оборудования.

Микроэмульсионный метод включает приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей, осаждение гидроксида металла в пределах капель водной фазы и последующую сушку. Этот метод позволяет получать нанопорошки различной формы и размеров.

Криохимический метод получения нанопорошков оксидов металлов заключается в растворении солей, замораживании растворов, сублимации растворителя и термическом разложении остатка. Он обеспечивает возможность получения гомогенных нанопорошков сложного состава.

Также многими исследователями используется перспективная технология получения нанопорошков, которая включает разложение нестабильных соединений, таких как азиды, оксалаты, перхлораты и другие. Этот метод представляет собой процесс, включающий термолиз, окисление и гидролиз. Его преимущества включают низкую температуру процесса, малые объемы реакции и отсутствие трудоемких операций. Недостатком является сложность контроля размеров частиц и высокая химическая активность полученных порошков.

Для получения нанопорошков оксидов металлов эффективно использовать метод восстановления соединений металлов в токе водорода. Этот метод позволяет получать порошки с низким содержанием примесей и узким распределением размеров частиц. Кроме того, существует химико-металлургический метод, включающий газофазное взаимодействие и термообработку гидрооксидов, что также обеспечивает малый разброс размеров частиц и низкое содержание примесей.

Технологии физического осаждения из паровой фазы широко используются в настоящее время, так как они обеспечивают легкость контроля и высокую чистоту получаемых нанопорошков. Они включают различные методы испарения металлов в вакууме или инертных газах, что позволяет получать порошки с размерами частиц от нескольких до ста нанометров [9].

Каждый из этих методов обладает своими особенностями и преимуществами, что делает их эффективными инструментами для производства наноматериалов с разнообразными характеристиками.

Метод термического испарения включает нагрев испаряемого материала в специальном тигле с использованием различных источников энергии, таких как высокочастотные индукционные, электронно-лучевые, электродуговые, плазменные или лазерные. Получаемые порошки могут иметь сферическую или ограниченную форму и представлять собой металлические или интерметаллидные соединения. Преимущества метода включают чистоту порошков и узкое распределение частиц по размерам, но его недостатком является низкая

производительность процесса, обусловленная отсутствием крупных установок для промышленного производства нанопорошков.

Взрывное испарение, которое активно развивается в настоящее время, основано на выделении значительной энергии за короткий промежуток времени. Материал испаряется, а затем быстро охлаждается, приводя к конденсации паров в частицы малого размера. В некоторых случаях материал может расплавиться и разделиться на жидкие капли, что способствует распылению. Мощные импульсы электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения используются для подачи необходимой энергии. Этот метод позволяет получать нанопорошки высокой чистоты сферической формы с размерами частиц до 5-10 нм, включая металлы с высокой температурой плавления и большой химической активностью. Недостатками метода являются значительный расход энергии и трудность удаления частиц микронного диапазона размеров, которые могут образовываться из капель расплава[4].

Метод левитационного испарения в потоке инертного газа предполагает испарение металла в окружении инертного газа, например, из капли расплава на конце проволоки, которая разогревается высокочастотным магнитным полем. Схема установки для этого процесса изображена на рисунке 2.5.4. Размеры получаемых частиц зависят от скорости потока газа: при увеличении скорости они могут уменьшаться с 500 до 10 нм, сопровождаясь уменьшением разброса частиц по размерам. Нанопорошки марганца и сурьмы получают с использованием этого метода.

Следует отметить вариант этого метода, известный как метод криогенного плавления, который заключается в том, что плавление проволоки происходит в жидкости с очень низкой температурой, например, в жидком азоте.

Еще одним из актуальных методов получения функциональных высокодисперсных материалов является технология – консолидация нанопорошков. Консолидация нанопорошков может быть осуществлена двумя

основными способами. Первый способ включает формирование прессованного материала при комнатной температуре с последующим спеканием, а второй способ, известный как «спекание под давлением», сочетает в себе прессование и спекание порошков одновременно.

Прессование порошков, или компактирование, представляет собой процесс формирования и уплотнения порошка путем нанесения на него давления. Для прессования нанопорошков при комнатной температуре используются различные методы, такие как одноосное статическое, динамическое магнитно-импульсное, всестороннее (изостатическое) прессование, ультразвуковое компактирование, интенсивная пластическая деформация и прокатка лент. Эти методы обеспечивают широкие технологические возможности для получения как высокоплотных, так и пористых материалов. Однако на плотность уплотненных порошков оказывают влияние различные параметры, такие как размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности и форма частиц.

С уменьшением размера частиц плотность прессованных заготовок существенно снижается. Установлено, что существует критический размер частиц, ниже которого частицы становятся бездислокационными. Это означает, что при компактировании они не могут пластически деформироваться, и уплотнение не происходит. Однако некоторые исследования показали возможность получения высокоплотных компактов из нанопорошков Pd, Cu и Ag при прессовании в вакууме с давлением 1,6 – 5 ГПа [2].

Таким образом, прессование нанопорошков представляет собой сложный процесс, требующий учета различных параметров для достижения желаемых характеристик конечного материала. Процесс спекания представляет собой переход дисперсной системы из состояния дисперсии в более устойчивое состояние путем снижения площади свободной поверхности. Он может быть инициирован как термически, так и внешним воздействием. Спекание используется для создания как плотных, так и пористых материалов из порошков при повышенных температурах, где порошковую заготовку

подвергают нагреву и выдержке при температуре ниже точки плавления основного компонента.

Анализ механизмов спекания позволяет формировать требуемую структуру материала, необходимую для получения желаемых свойств. Отклонение порошкового конгломерата от равновесного состояния обусловлено наличием пор и несовершенных контактов между частицами, что создает избыточную свободную поверхностную энергию. Процесс спекания может проходить через несколько стадий, где интенсивность спекания на первых стадиях наиболее высока.

Для спекания нанопорошков без давления при низких температурах обычно недостаточно для получения материала с мелкой структурой и без пор. При высоких температурах происходит увеличение плотности материала, однако размер зерен также увеличивается. Для частичного решения этой проблемы может применяться микроволновый нагрев с высокой скоростью, увеличивающий усадку при спекании нанопорошков.

Метод двухступенчатого спекания является перспективным, позволяя получить плотный материал с сохранением размера зерна. Также метод спекания под давлением обеспечивает более высокую плотность материала и сохранение наноструктуры благодаря пластическому деформированию частиц под внешним давлением.

Спекание под давлением особенно эффективно для создания трудноспекаемых материалов, таких как тугоплавкие соединения и композиционные материалы. Выбор конкретного метода спекания зависит от характеристик материала, формы изделия и других факторов. Горячее прессование, горячая экструзия и прокатка, а также электроразрядное спекание - это лишь некоторые из методов спекания под давлением, используемых для получения плотных наноматериалов.

## **Заключение**

Таким образом, современные методы позволяют получить огромное множество материалов с различными свойствами. Наноматериалы представленные в форме порошков, покрытий и объемных материалов, имеют потенциал для более широкого применения. В случае использования обычных поликристаллических материалов, где присутствуют границы зерен, эти границы могут пересекать деталь в поперечном сечении, что может привести к снижению ее прочности и надежности. Поэтому производство микродеталей, таких как микрошестеренки, микропружины, изделия сложной формы из наноматериалов представляет собой перспективную область.

## Список литературы:

1. Алымов М.И., Бакунова Н.В., Баринов С.М., Белуник И.А., Фомин А.С., Иевлев В.М., Солдатенко С.А. Особенности уплотнения при прессовании нанопорошков гидроксипатита //Российские нанотехнологии. 2011. – №5. С. 50–52.
2. Алымов М.И., Шустов В.С., Устюхин А.С., Евстратов Е.В. Соотношение между качеством нанопорошков и производительностью методов их получения //Композиты и наноструктуры. 2012. – №. 3. – С. 5–9
3. Боровинская И.П., Игнатьева Т.И., Вершинников В.И., Емельянова О.М., Семенова В.Н. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерных порошков тугоплавких соединений //Российские нанотехнологии. 2007. – №3–4. – С. 114–119.
4. Быков Ю.В., Рыбаков К.И., Семенов В.Е. Спекание наноструктурных керамических материалов при микроволновом нагреве //Российские нанотехнологии. 2011. – Т. 6. – №. 9–10. – С. 60–71.
5. Галахов А.В., Зеленский В.А., Коваленко Л.В., Алымов М.И. Синтез оксинитрида алюминия СВС-методом в азотсодержащих алюмогелях //Новые огнеупоры. 2014. – №3. – С. 47–48.
6. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // Металловедением и термическая обработка, 2005. – №7. – С. 97-98
7. Поварова К.Б., Алымов М.И., Дроздов А.А. Тяжелые вольфрамовые сплавы на основе нанопорошков //Вопросы материаловедения. 2008. – №2 (4). – С. 94–99.
8. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи: Пер. с англ. М.: «Вильямс». 2004. 240 с.
9. Солнцев К.А., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Ахмадулина Н.С., Овсянников Н.А. Керамические композиты на основе нитрида кремния В сб. науч. трудов «Институт металлургии и материаловедения. 2013. – С. 762.