



Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

М. Д. Михайлов

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ Нанокompозитные материалы

Учебное пособие



Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета

2010

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

М. Д. МИХАЙЛОВ

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2010

УДК 542.06
ББК 32.816я73
Т 41

Рецензенты:

Доктор технических наук,
Ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского и технологического
института оптического материаловедения *А.А. Дунаев*
Доктор химических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного политехнического
университета *И.А. Соколов*

Михайлов М. Д. **Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы:** учеб. пособие / М. Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 208 с.

Излагаются физико-химические основы технологии синтеза нанокompозитных материалов на основе керамики и полимеров. Рассматриваются основные методы синтеза прекурсоров специальных керамик, в результате которых получают нанопорошки требуемого размера. На основе физико-химических закономерностей спекания нанопорошков обосновываются основные принципы получения керамик с малым размером зерна. Рассматриваются основные виды керамических нанокompозитов и их применение в качестве сверхтвердых покрытий. При рассмотрении полимерных нанокompозитов рассматриваются методы поверхностной модификации наночастиц, обеспечивающие максимальное взаимодействие молекул полимера с поверхностью наполнителя.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров «Материаловедение и технологии материалов» при изучении дисциплины «Современные проблемы материаловедения». Пособие может быть полезно для студентов, обучающихся по другим специальностям, и может быть также использовано при обучении в системах повышения квалификации.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Михайлов М.Д., 2010
© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2010

ISBN 978-5-7422-3024-3

Оглавление

Введение.....	5
1. Керамика.....	8
1.1. Структура керамики.....	8
1.2. Получение керамики.....	9
1.3. Применение керамики и керамических композитов...	10
1.4. Требования к исходным материалам для синтеза керамики.....	16
2. Методы синтеза порошков и подготовки шихты для спекания керамики.....	19
2.1. Механохимический метод.....	19
2.2. Получение прекурсоров химическим осаждением.....	40
2.3. Золь-гель метод.....	45
2.4. Самораспространяющийся синтез.....	53
2.5. Аэрозольное распыление.....	54
2.6. Лазерная абляция.....	56
2.7. Пламенный, высокотемпературный и плазменный пиролиз.....	57
2.8. Процесс формования керамики.....	59
3. Спекание.....	64
3.1. Физико-химические процессы на границе раздела твердое тело-газ.....	68
3.2. Спекание и форма зерна.....	73
3.3. Двухчастичная модель спекания.....	80
3.4. Кинетика начальной стадии спекания.....	86
3.4.1. Диффузия по границе зерен.....	86
3.4.2. Вязкое течение зерен.....	88
3.4.3. Поверхностная диффузия.....	89
3.4.4. Испарение и конденсация.....	90
3.5. Кинетика средней стадии спекания.....	93
3.6. Кинетика финальной стадии спекания.....	95
3.6.1. Спекание под давлением.....	98

3.6.2. Кинетика роста зерен.....	100
3.6.3. Сегрегация примесей.....	105
3.6.4. Жидкофазное спекание.....	109
4. Керамические нанокompозиты.....	113
4.1. Методы получения керамических композитов.....	114
4.2. Керамические нанокompозитные покрытия.....	117
4.2.1. Твердость нанокompозитных покрытий.....	121
4.2.2. Методы получения.....	124
5. Нанокompозитные материалы.....	126
5.1. Органо-неорганические композиты.....	128
5.2. Композиты полимер – наночастицы.....	131
5.2.1. Взаимодействие полимер-наполнитель.....	136
5.2.2. Нанокompозиты глина – полимер.....	140
5.2.3. Углеродные нанотрубки.....	147
5.2.4. Композиты полимер – углеродные нанотрубки...	184
5.2.5. «Хорошие» и «плохие» нанокompозиты.....	189
5.3. Нанокompозиты полимер/металл.....	193
5.4. Композиты с неорганическими наночастицами.....	202
Библиография.....	207

ВВЕДЕНИЕ

В данном пособии рассматриваются композитные материалы – неорганические и полимерные. Особое внимание уделено двум типам композитов – керамике и полимерным нанокомпозитам.

Прежде всего, определим, что будет пониматься под материалом, и какова разница между материалом и веществом. Согласно определению акад. И. В. Тананаева, материал – это вещество, обладающее свойствами, которые определяют то или иное его практическое применение. В настоящем пособии «материал» понимается именно в этом смысле, и свойства веществ обсуждаются с точки зрения назначения материала.

Среди множества направлений техники разработка новых материалов является одним из наиболее трудоемких и длительных процессов. От открытия вещества до разработки материала проходит, как минимум, 5–10 лет. Основные составляющие процесса исследования вещества и разработки материала можно изобразить в виде диаграммы, приведенной на рис. В1.

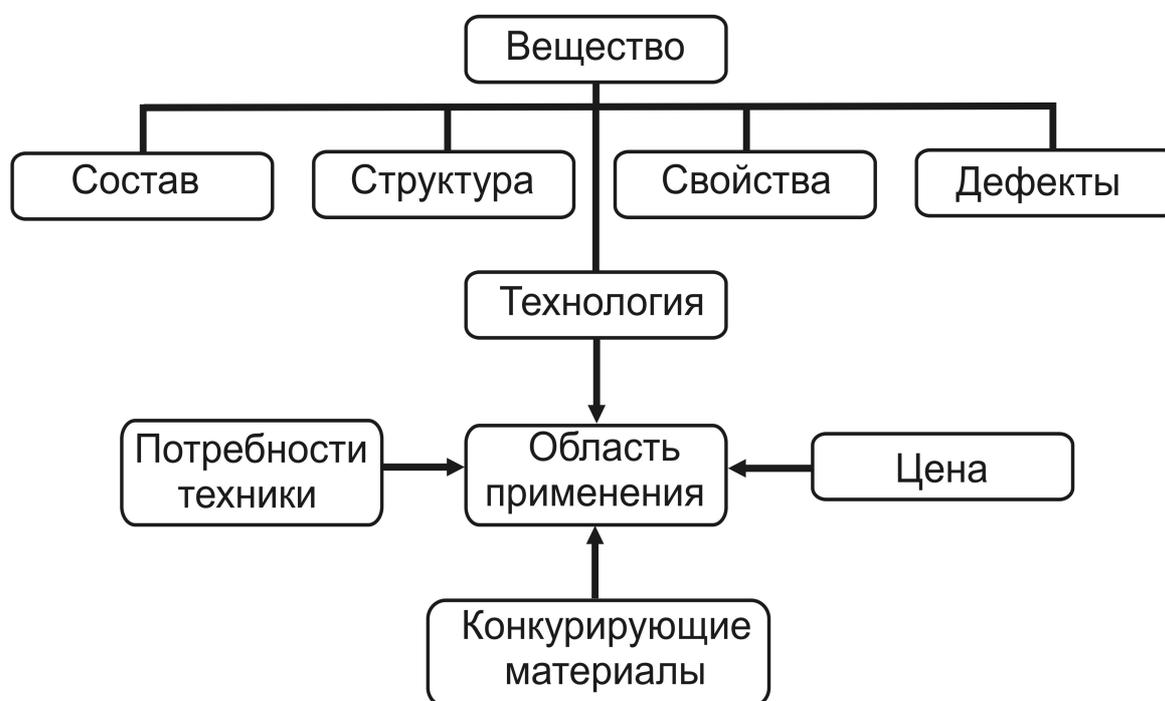


Рис. В1. Процесс исследования и разработки материала

Для того чтобы применять материал, прежде всего, должна быть достигнута большая или меньшая глубина понимания свойств, структуры и состава вещества, которое является основой будущего материала. Во многих случаях, например, при применении материала в электронике или оптике, необходимо также уметь управлять дефектностью вещества (составом и концентрацией дефектов).

Вещество может стать материалом только тогда, когда разработана технология его производства в тех объемах, которые требуются для его промышленного использования. Сама по себе возможность производства материала, хотя и важна для его массового применения, недостаточна для широкого внедрения его в промышленность. Имеют значения его конкурентное преимущество перед материалами, используемыми в настоящее время, и стоимость. Если хотя бы одно из требований не выполнено, промышленность откажется от предложенного материала, и он «ляжет на полку».

Материалы принято разделять на два типа: конструкционные и функциональные. Они различаются между собой тем, каково назначение материала в технике: является он основой конструкций или приборов, устройств. Это деление достаточно условно. Например, составы оконного стекла и наиболее массового оптического стекла разработаны на основе одной и той же системы $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$. В настоящем пособии мы сосредоточим внимание на функциональных материалах.

Среди современных материалов важное место занимают композиционные материалы (композиты). Композиционный материал (композит) – многокомпонентный гетерофазный материал, имеющий границы раздела фаз, одну или несколько непрерывных фаз и обладающий специфическими свойствами, отличными от свойств составляющих их компонентов. Прообразом современных композиционных материалов является железобетон. В результате сочетания двух компонентов композитный материал приобретает те свойства, ради достижения которых он разрабатывался. Например,

углеродное волокно обладает чрезвычайно высокой прочностью на разрыв, в отличие от большинства полимеров, у которых прочность на разрыв очень низкая. В то же время из полимерных расплавов или олигомеров можно формовать изделия практически любого размера и формы, что невозможно сделать, имея в руках углеродное волокно или ткань на его основе. Композитные материалы, изготовленные из углеродного волокна и полимера – углепластики сочетают в себе и высокую прочность на разрыв, и технологичность изготовления изделий.

Для изготовления композитов используют компоненты, которые химически не взаимодействуют друг с другом. Однако при этом они должны быть химически совместимы друг с другом, т. е. существовать в одном и том же интервале температур и давлений и смачивать друг друга.

Среди композитов как отдельную группу материалов в настоящее время принято выделять нанокompозиты. К ним относят композиты, в которых характерный размер хотя бы одного компонента хотя бы в одном измерении лежит в нанометровом диапазоне.

Понятие «нанокompозиты» было впервые введено Роем в 1982 году, для того, чтобы подчеркнуть особенность золь-гель процессов для получения гетерогенных материалов. В этом смысле нанокompозиты отличаются от наноматериалов и нанофазных материалов. Последние относятся к однофазным материалам, характерный размер которых лежит в нанометровом диапазоне. Нанокompозиты содержат более одной фазы в классическом ее определении, и размер, по крайней мере, одной из них лежит в диапазоне от 1 до 100 нм. Твердая фаза при этом может быть аморфной, кристаллической, или их комбинацией. Хотя этот термин сравнительно новый, с нанокompозитами мы постоянно встречаемся в природе, например, растения, кости, перламутр и т. п.

Благодаря своим уникальным свойствам композиционные наноматериалы занимают ведущее положение в современном

материаловедении, как наиболее перспективные материалы 21 века для практического применения. В данном пособии рассматриваются методы получения нескольких типов нанокompозитов: керамических композиций, композиционных покрытий и полимерных композитов.

Пособие составлено на основе курса лекций «Современные проблемы материаловедения», читаемого для студентов, обучающихся в магистратуре по направлению «Материаловедение и технологии материалов». Материал, изложенный в нем, включает в себя как разделы, достаточно подробно обсуждающиеся на лекциях, так и материал, предназначенный для самостоятельной работы с последующим обсуждением на семинарских занятиях. Предполагается, что на основе этого материала, дополнительно используя ресурсы фундаментальной библиотеки СПбГПУ, студент должен подготовить доклад на заданную тему с его защитой в качестве курсовой работы на семинарском занятии.

1. КЕРАМИКА

1.1. СТРУКТУРА КЕРАМИКИ

Под керамикой мы будем понимать твердый поликристаллический материал, полученный нагреванием или нагреванием и прессованием и состоящий, по меньшей мере, из двух элементов, один из которых – неметалл. Последнее уточнение позволяет нам исключить металлические сплавы, а первое – покрытия, наносимые из газовой фазы или в вакууме.

Керамика может быть создана на основе оксидов, галогенидов, халькогенидов, нитридов, карбидов. К керамике относят однофазные материалы, например, Al_2O_3 , ZnSe , MgF_2 , Si_3N_4 , ZrB_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_3$, многофазные материалы, например, композиции керамика – металл (керметы), фарфор и т. п.

Основными структурными элементами керамики являются отдельные кристаллы, которые принято называть зёрнами, границы между зёрнами и поры (рис. 2).

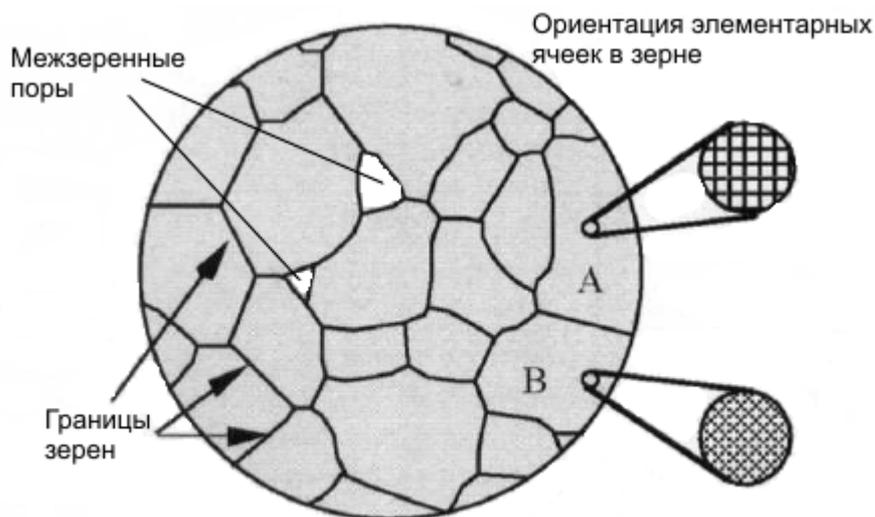


Рис. 2. Микроструктура керамики

Отдельные зёрна в керамике имеют случайную ориентацию кристаллографических осей в пространстве. Границы между зёрнами играют важную роль в формировании свойств керамики: они служат местом скопления примесей и дефектов, и механические свойства керамики часто определяются свойствами межзеренных границ. Пористость керамики также является важной характеристикой: в зависимости от назначения пористость должна быть сведена или к нулю (например, для оптической керамики) или иметь вполне определенное значение (например, пористая фильтрующая керамика).

Микроструктура керамики определяет многие ее свойства – прозрачность, прочность на изгиб и растяжение, термостойкость и т. д. В наиболее распространенной технической керамике размер зёрна составляет обычно от 1 до 50 мкм.

1.2. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ

Керамика относится к древнейшим материалам. Из керамики изготавливались и изготавливаются, например, кирпич, фарфоровая и глиняная посуда, сантехнические изделия и т. п. Основные стадии

процесса изготовления изделий из традиционной керамики схематически приведены на рис. 3.

В качестве исходных поликристаллических веществ для получения керамики практически всегда используется природное сырье: глины, песок, алюмосиликаты и т. п. Наличие месторождений требуемого сырья часто предопределяло в прошлом, как тип производимой керамики, так и ее географическое происхождение. Например, уникальное месторождение алюмосиликатных глин в Китае позволило разработать производство полупрозрачного фарфора. Европейцы смогли воспроизвести китайский фарфор только тогда, когда были найдены месторождения глины аналогичного состава.

Для получения качественной керамики необходимо, чтобы исходная сырая масса представляла собой однородную смесь. Поэтому сырье подвергают соответствующей предварительной обработке – измельчению и просеиванию с целью отделения крупных кусков. Часто применяется также операция отмучивания – взбалтывания исходного сырья с водой и отделения быстро осаждающихся крупных фракций. В результате отмучивания остается только фракция частиц достаточно малых размеров.

Следующим этапом подготовки является формование – изготовление формы будущего изделия. Для этого приготавливают водную суспензию той или иной вязкости – шликер, который заливают в формы и высушивают. Также изделие может быть сформовано из мокрой пластичной массы, например, на гончарном круге. Сформованные изделия помещают в высокотемпературную печь, в которой происходит процесс спекания керамики.

1.3. ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИКИ И КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Традиционная керамика широко применяется в быту и технике – от санитарии до строительных конструкций. Ее применения основывались на таких свойствах керамики как высокая химическая устойчивость, низкая электро и теплопроводность, стойкость к

высоким температурам и термоударам. Развитие науки и технологии привело к разработке керамики, которая может быть прозрачной, электропроводящей, сверхпроводящей, высокопрочной и т. п. В настоящее время керамика нашла применение в других областях техники, где еще 40–50 лет назад ее рассматривали как неподходящий для этого материал. Ее применяют от двигателей внутреннего сгорания до оптических материалов, от электрооптики до лазеров, от подложек для электронных схем до электрохимических устройств. Некоторые из применений приведены в таблице 1.

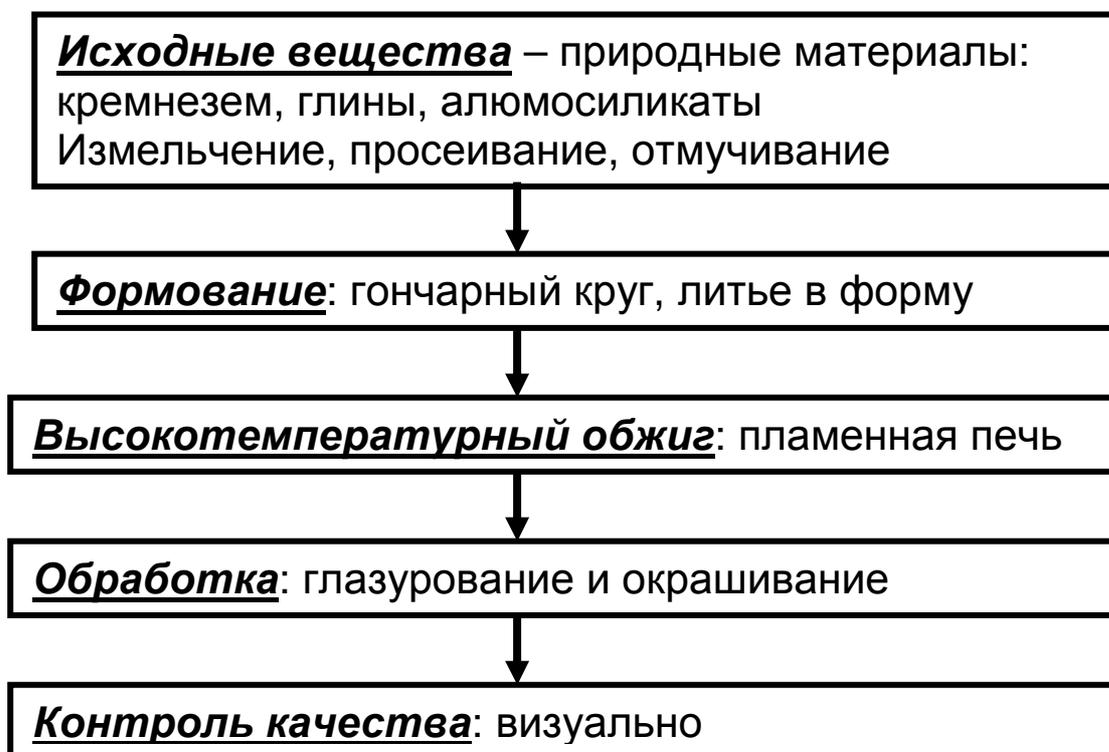


Рис. 3. Стадии технологического процесса изготовления традиционной керамики

Таблица 1

Области применения современной керамики

Свойства	Примеры применения
<i>Термические</i>	

Продолжение табл. 1

Низкая теплопроводность	Теплоизоляция для высокотемпературных печей (оксидные волокна и вата на основе SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2)
Жаропрочность	Футеровка печей и тигли для расплавленных металлов
Высокая теплопроводность	Тепловые радиаторы для электронных схем (AlN)
<i>Электрические</i>	
Высокая проводимость	Нагревательные элементы печей (SiC , MoSi_2 , ZrO_2)
Низкая проводимость	Изоляторы (фарфор, форстерит), подложки для схем (Al_2O_3 , AlN)
Сегнетоэлектрические	Конденсаторы (BaTiO_3)
Ионная проводимость	Топливные элементы, электрохимические сенсоры (ZrO_2 , CeO_2)
Электронная проводимость	Термисторы (оксиды Mn , Fe , Co)
Неомическая проводимость	Варисторы, защита электронных схем (ZnO , SiC)
Изменение проводимости при изменении состава газовой среды	Газовые сенсоры (SnO_2 , Cr_2O_3 , ZnO)
<i>Магнитные и сверхпроводящие</i>	
Магнитотвердость	Ферриты [$(\text{Ba},\text{Sr})\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$]
Магнитомягкость	[$(\text{Zn},\text{M})\text{Fe}_2\text{O}_3$], гранаты
Сверхпроводимость	Магнетометры ($\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)
<i>Оптические</i>	
Прозрачность	Окна для ИК-области спектра (MgF_2 , ZnSe)
Прозрачность и термостойкость	Лазерная керамика ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

Окончание табл. 1

Прозрачность и прочность	Оптическая броня ($MgAl_2O_4$, $SiAlON$)
Прозрачность и химическая устойчивость	Окна для газоразрядных ламп (Al_2O_3)
Оптическая нелинейность	Оптические переключатели, ограничители световой мощности, модуляторы добротности для лазеров
Радиационная стойкость	Ядерное топливо (UO_2 , UC), оболочки для топлива (C , SiC), замедлители нейтронов (C , BeO)
Химические	
Катализ	Фильтры, очистка выхлопных газов, носители для катализаторов
Коррозия	Защитные покрытия, химическое оборудование для агрессивных сред
Биосовместимость	Искусственные протезы (Al_2O_3), искусственные кости и зубы
Механические	
Твердость	Режущие инструменты (SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4)
Прочность при высокой температуре	Статоры и лопатки турбин, керамические двигатели (Si_3N_4)
Сопротивление истиранию	Вкладыши, подшипники (Si_3N_4)

Сегодня керамика для электротехники и электроники играет важную роль в развитии этих отраслей. Например, хорошие механические свойства керамики, низкий уровень диэлектрических потерь и высокая термическая и химическая стойкость обуславливают ее применение для герметизации материалов и устройств. Разработка керамик со структурой перовскита с аномально высокой диэлектрической проницаемостью позволила создать миниатюрные конденсаторы. Другие электрические свойства керамики позволяют применять ее в качестве сенсоров, нелинейных

сопротивлений, твердых электролитов. Аналогично, керамическая технология применяется для производства магнитных и сверхпроводящих материалов.

Механические свойства керамики обычно характеризуются высокой твердостью, большим сопротивлением истиранию и коррозионной стойкостью при комнатной температуре. Способность керамики сохранять эти свойства и при повышенных температурах позволяет использовать ее в устройствах, работающих при высокой температуре.

Таким образом, керамика, с одной стороны, является одним из древнейших материалов, а с другой – интерес к керамике как функциональному материалу возрос с середины XX века. Приведем несколько примеров.

До 1986 г. максимальная температура перехода в сверхпроводящее состояние для всех известных на тот момент материалов была 23 К. Тогда же появилась работа, в которой было показано, что керамика со слоистой структурой на основе оксидов лантана, меди и стронция переходит в сверхпроводящее состояние при охлаждении до 46 К. Дальнейшие исследования материалов данного типа позволили разработать материалы с температурой перехода вплоть до 120 К.

До 1995 г. считалось, что активными средами в твердотельных лазерах могут быть только монокристаллы или стекла, обладающие высокой оптической однородностью. В этом году вышла работа, в которой было показано, что, применяя современные методы синтеза исходных порошков и последующей обработки, можно получить керамику, неотличимую по своим оптическим свойствам от свойств монокристалла. Сегодня разработаны лазеры, мощность которых в импульсе достигает 10^{15} Вт, активной средой в таких лазерах является керамика.

В 1995 году был открыт новый класс керамики, которую можно охарактеризовать как пригодную для механической обработки на металлообрабатывающих станках. Обработываемая керамика состоит

из слоистых тройных карбидов и нитридов общей формулы $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1-3$; M – переходный металл первого ряда; A – элемент главных III или IV подгрупп; X – углерод или азот. Керамика этого типа относительно мягкая, однако, она обладает высокой термодинамической стабильностью.

Процесс получения современной специальной керамики принципиально не отличается от процесса, приведенного на рис. 3. Общая последовательность стадий и их содержание приведены на рис. 4.

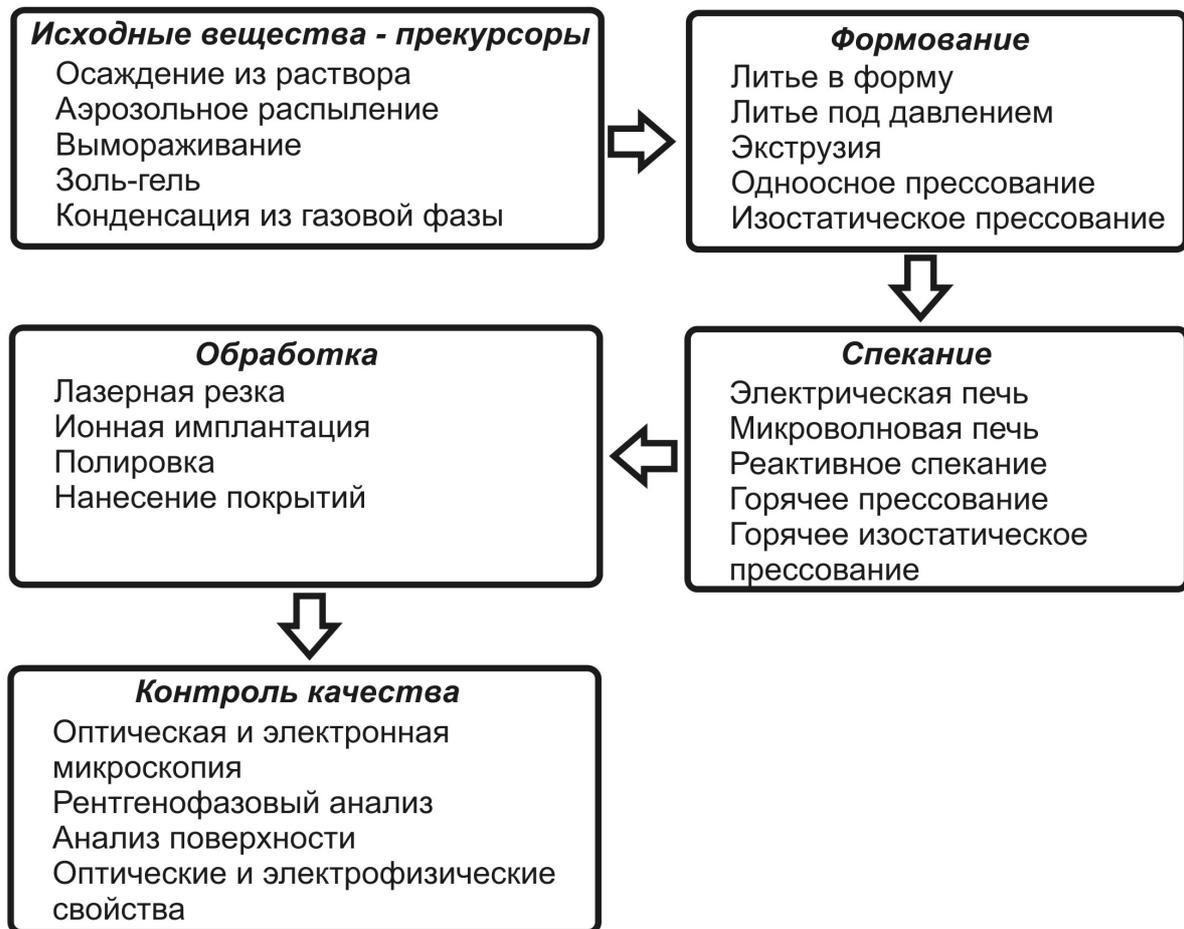


Рис. 4. Стадии процесса изготовления изделий из специальной керамики

В отличие от классической керамики для получения специальной керамики применяют искусственно синтезированные вещества, для которых задается химический и фазовый состав, дисперсность, структура и состав поверхности частиц. В процессе

формования и спекания для уменьшения пористости керамики может использоваться дополнительное прессование. Контроль качества керамики проводится инструментальным методом. Ниже мы рассмотрим основные стадии получения специальной керамики.

1.4. ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНЫМ МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ СИНТЕЗА КЕРАМИКИ

При синтезе керамики состав и качество исходных материалов являются одним из критических факторов, определяющих качество получаемого продукта. Ниже мы кратко перечислим основные факторы, влияющие на качество специальной керамики.

Размер частиц. Движущая сила и время спекания для получения образца плотной керамики определяются кривизной поверхности частиц. Согласно эмпирическому правилу Herring'a, если при одинаковых условиях эксперимента спекаются порошки одинаковой формы, но разного размера, то времена, необходимые для получения образцов одинаковой плотности, относятся друг к другу как

$$\frac{t_2}{t_1} = (\lambda)^\alpha,$$

где λ – отношению радиусов частиц, а α – показатель степени, который, например, равен 3 для случая скорости диффузии атомов в решетке, как лимитирующей стадии процесса спекания. Использование нанопорошков, с одной стороны, позволяет улучшить спекаемость керамики и создать лучшие условия для схлопывания пор – с другой. Частицы очень малого размера, менее 10 нм, неудобны для работы, в частности, для прессования и изготовления шликера, и поэтому предпочтительный размер частиц для изготовления плотной керамики лежит в пределах от 10 до 100 нм. Физико-химическое обоснование правила Геринга будет дано ниже, в главе 3.

Распределение частиц по размерам. Оно должно быть по возможности узким для того, чтобы не происходило разной усадки

вокруг разных частиц при их спекании. С другой стороны монодисперсные частицы образуют более рыхлую упаковку, чем порошки, приготовленные из частиц разного, но контролируемого размера, способных более плотно заполнить промежуточное пространство.

Однородность формы. Она необходима для достижения плотной упаковки. Более плотная упаковка частиц уменьшает расстояние, необходимое для переноса вещества при спекании и, соответственно, увеличивает скорость уплотнения керамики. Если частицы имеют при этом одинаковую ориентацию кристаллографических осей относительно формы частиц, то усадка таких композиций во время сушки и спекания будет изотропной.

Агломерация частиц. Агломерация приводит к неоднородной упаковке и к последующему неоднородному спеканию. В результате в керамическом образце появляются внутренние поры и трещиноподобные пустоты. Характер агломерации можно разделить на два типа. При мягкой агломерации частицы удерживаются вместе слабыми вандерваальсовыми силами. При сильной агломерации частицы связаны между собой мостиками из сильных химических связей. Порошки для спекания должны обладать минимальной степенью агломерации, сильной по возможности следует избегать. Неагломерированные порошки позволяют достичь более высокой плотности керамики при более низкой температуре.

Примеси. Большинство примесей или растворяется в основном веществе или образует нерастворимые включения. Растворенные примеси меняют концентрацию собственных дефектов в матрице и, соответственно, изменяют, например, коэффициенты диффузии основных компонентов. Величины последних важны для процесса спекания. Хорошо изученным примером является добавление к оксиду алюминия небольших количеств, порядка 100 ppm MgO или SiO₂, которые способствуют получению прозрачной керамики. Объяснение роли добавок иновалентных оксидов на кинетику спекания сводится или к увеличению коэффициента самодиффузии

при введении примеси, или к уменьшению поверхностной энергии зерен в присутствии посторонней фазы. Введение примесей в виде примеси замещения приводит также к генерации дефектов. Например, при введении примеси диоксида кремния в подрешетку оксида алюминия происходит реакция образования твердого раствора, согласно которой на каждые три введенных атома кремния в подрешетке алюминия образуется одна вакансия.



Примесь SiO_2 , вводимая в керамику при спекании в количествах, превышающих предел ее растворимости при низкой температуре, при последующем медленном охлаждении образца может выделяться в виде стекла на границах зерен.

Для улучшения спекаемости в состав керамики иногда вводят примесь, которая образует с основным веществом легкоплавкую фазу. В этом случае скорость спекания увеличивается с ростом концентрации примеси как результат увеличения скорости переноса вещества через жидкую фазу и уменьшения площади контактов зерен по типу твердое – твердое.

Фазовая однородность. Порошок должен быть однофазным и состоять из той фазы, которая ожидается быть полученной при спекании керамики. Для высокодисперсных порошков, получаемых при размоле в шаровых и планетарных мельницах, это требование не обязательно, так как нанопорошки легко образуют требуемую фазу при спекании.

Максимальная плотность исходного образца. Образец, приготовленный из исходного порошка, должен содержать минимальное число пор. Макро и мезопоры, если они присутствуют в образце, создадут проблемы при спекании

Минимальная потеря веса в процессе спекания. В процессе нагревания керамического материала до высокой температуры непрерывная дегазация поверхности частиц происходит до тех пор, пока не произойдет полное закрытие пор. Давление газа, захваченного порами, противоположно давлению спекания и потому препятствует

полному исчезновению пор на заключительной стадии спекания. Природа и состав захваченных газов зависит от способа получения и термической предыстории порошка. Например, метан, обусловленный использованием метанола в качестве смачивающей среды в шаровой мельнице, удаляется из порошка при его спекании вплоть до температуры 1000 °С. Так как многие оксиды склонны к гидратации и карбонизации поверхности, вода и углекислый газ могут быть полностью удалены только при прогреве до 1200 °С. Процессы адсорбции и десорбции существенны для нанопорошков с высокоразвитой поверхностью. Для них важно соблюдение высокой чистоты, как реактивов, так и окружающей среды, а также контролируемые условия хранения. Дополнительная стадия отжига для удаления летучих примесей перед проведением завершающей стадии спекания нанопорошков существенно улучшает качество керамики.

2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ И ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ ДЛЯ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ

Методы синтеза исходных порошков – прекурсоров специальной керамики можно разделить на три группы.

- «Сухой» или механохимический метод.
- «Мокрые» или химические методы синтеза исходных материалов в растворах.
- Газофазные методы.

2.1. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Суть механохимического метода заключается в измельчении исходных порошков под действием истирающих сил или ударов, возникающих в мельницах. Для получения прекурсоров специальной керамики используют высокоэнергетические шаровые мельницы. Высокоэнергетические мельницы отличаются от тех, которые широко

используются в промышленности для измельчения исходного сырья в сухой или влажной среде. Низкоэнергетические мельницы отличаются долгим процессом измельчения, от сотни до тысячи часов, и они не позволяют получать наноматериалы. В лабораторных высокоэнергетических мельницах процесс измельчения длится от часа до десяти часов, но их производительность пока не удовлетворяет промышленным требованиям.

Мельницы состоят из одного или более контейнеров, в которых помещены размольные шары и порошок, который требуется измельчать. Энергия движущихся шаров используется для измельчения порошка. Применяется несколько типов шаровых мельниц.

- Истирающие или перемешиваемые пропеллерные мельницы (рис. 5). Шары приводятся в движение вращением центрального вала, на котором имеются рычаги. Цилиндр, в котором ведется размол, неподвижен.

- Горизонтальные шаровые мельницы (рис. 6). Цилиндр, заполненный шарами и порошком, вращается вокруг своей оси. Комбинация центробежной силы, прижимающей шары к стенкам, и силы тяжести, в результате действия которой шары падают вниз, используется для измельчения порошка.

- Вибрационные мельницы или шейкеры (рис. 7). Сосуд находится в колебательном движении. Тяжелый шар сначала поднимается вверх, а затем падает на порошок. Колебания сосуда могут быть инициированы в одном направлении (1D мельницы) или в трех (3D вибрационные мельницы или трехосные шейкеры). Принцип их действия такой же, как у других высокоэнергетических мельниц, но шары в вибрационных мельницах ударяются не только с дном контейнера, но и с его стенками и верхом.

- Планетарные мельницы (рис. 8). Контейнеры с шарами и порошками находятся на вращающемся столе. Стол вращается с высокой скоростью, ускорение может достигать 50g. Контейнеры вращаются в противоположном направлении, это вращение может

быть связано, а в некоторых вариантах и не связано с вращением стола. Планетарные мельницы наиболее эффективны для получения наночастиц.

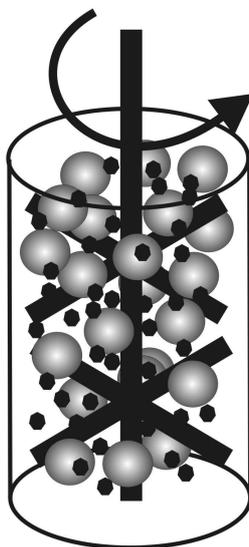


Рис. 5. Пропеллерная мельница

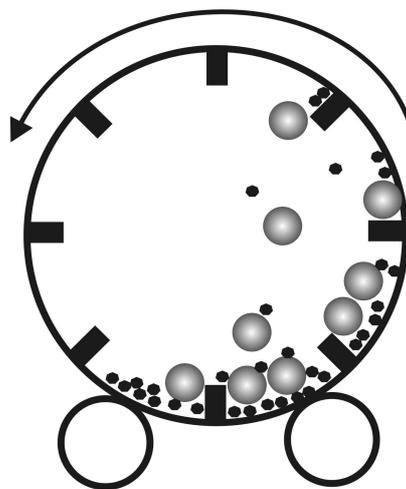


Рис. 6. Горизонтальная шаровая мельница

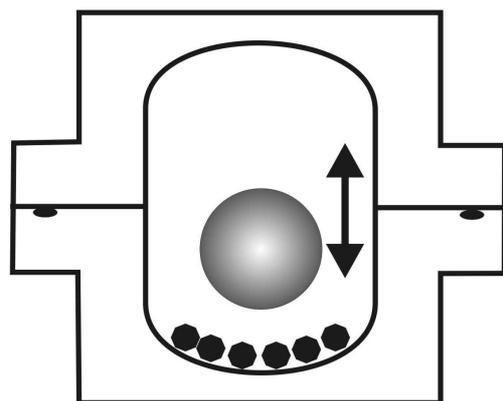


Рис. 7. Вибрационная мельница с одномерной вибрацией (встряхиванием)

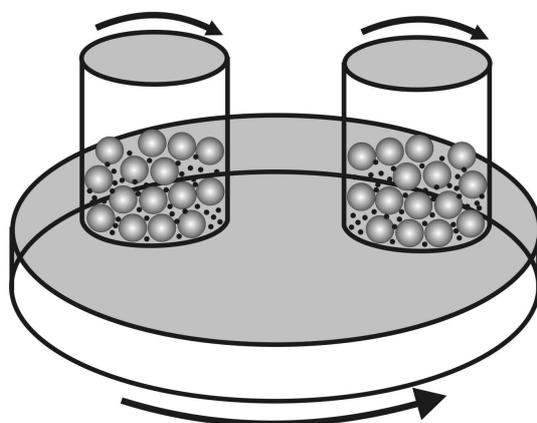


Рис. 8. Планетарная мельница

В качестве материала для шаров обычно используют сталь или такие твердые материалы как карбид вольфрама, или оксид циркония. Применение последних позволяет увеличить энергию удара и уменьшить загрязнение порошка истиранием шаров. Характеристики загрузки, т. е. число, размер и плотность шаров, а также количество порошка зависят от типа используемой мельницы и результата, которого необходимо достичь. Отношение массы порошка к массе шаров находится обычно в пределах от 1:5 до 1:50. Размол часто проводят в инертной атмосфере (аргон или азот), хотя в некоторых случаях может использоваться химически активный газ, например, аммиак при получении нитридов.

При движении шаров и столкновении их с измельчаемым веществом могут происходить два процесса – пластическая

деформация и разрушение материала (рис. 9). Роль того или иного процесса зависит как от природы измельчаемого материала, так и от параметров процесса измельчения.

Основные параметры процесса размола, влияющие на результат размола, согласно Бутягину, приведены в таблице 2. Это энергия единичного удара шара, частота ударов, интенсивность размола, энергетическая доза, общая и удельная, в расчете на единицу массы порошка.

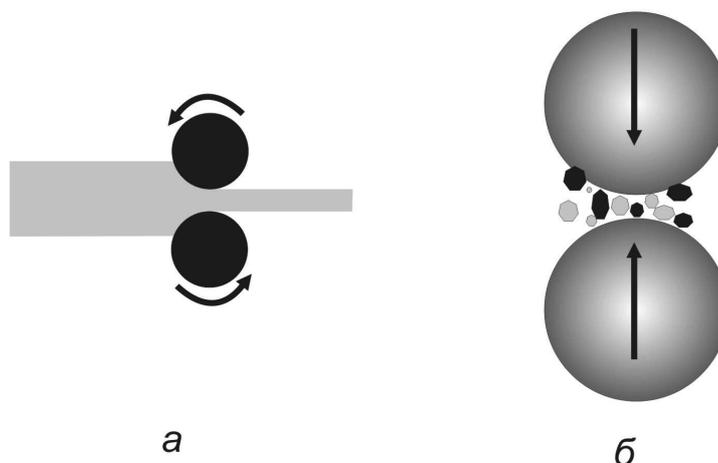


Рис. 9. Процессы, протекающие при размоле веществ;
 а – пластическая деформация; б – измельчение ударом

Таблица 2

Параметры, характеризующие процесс измельчения в шаровых мельницах

Параметр	Уравнение	Единица измерения
Энергия удара	$E = \frac{1}{2} m_b v_{imp}^2$	Дж
Частота ударов	N	1/с
Интенсивность размола	$I = NE = \frac{1}{2} m_b v_{imp}^2$	Вт
Доза	$I = NEt = \frac{1}{2} m_b v_{imp}^2 t$	Дж
Удельная доза	$D_m = \frac{NEt}{m_p}$	Дж/кг

Если измельчаемая среда состоит из нескольких фаз, то стадии процесса размола включают в себя не только измельчение отдельных частиц, но и их смешивание (рис. 10).

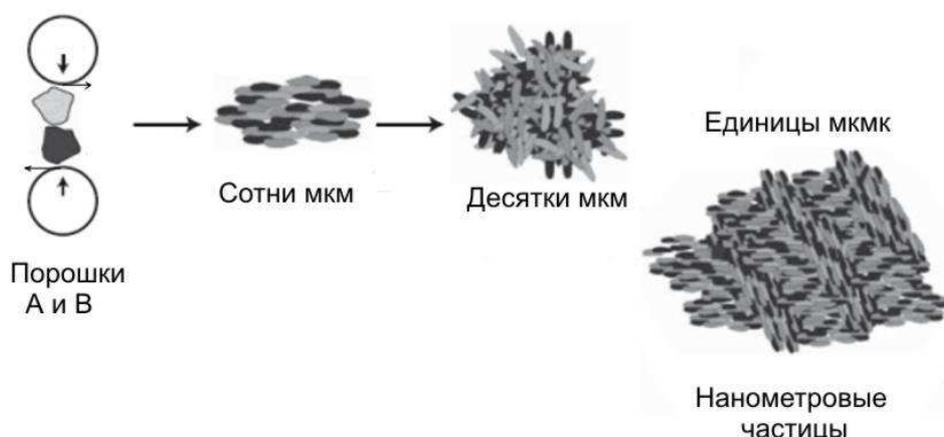


Рис. 10. Последовательность измельчения двухкомпонентного порошка

В зависимости от природы реагентов возможны различные механизмы смешивания. Обычно пластичная масса стремится в более хрупкую фазу, образуя микроскопические складчатые двухфазные частицы.

Как показано на рисунке, в результате ударов при столкновении шаров и порошка частицы последних разрушаются и затем снова слипаются в различные агломераты. Эта последовательность разрушения и образования фрагментов имеет место во время всего процесса измельчения. Смешиваемые частицы взаимодействуют путем диффузии и теплового воздействия при ударе. Число ударов, которые испытывают частицы обоих компонентов, очень велико и может достигать многих тысяч и даже миллионов. Повторяющиеся удары будут приводить к образованию складчатых структур, в которых компоненты чередуются. Со временем складчатая структура становится все более и более мелкомасштабной до тех пор, пока не получится структура нанометрового масштаба. Если размалываются металлические порошки, измельчение сопровождается образованием большого числа дислокаций на границах отдельных частиц, которые потом реорганизуются в границы зерен.

Эмпирически установлено, что в течение длительного размола размер обоих реагентов уменьшается во времени по одному и тому же экспоненциальному закону согласно зависимости типа (1).

$$d = d_f + (d_i - d_f)e^{-ct}, \quad (1)$$

где d_i , d_f , d – начальный, конечный и текущий размер частиц, соответственно; c – константа.

Описание процесса размола порошков до нанометровых размеров может быть только кинетическим, так как процесс идет в условиях чрезвычайно далеких от равновесия. Процесс характеризуется тремя фундаментальными характеристиками. Во-первых, передача энергии порошку происходит как удар, в котором участвуют шар, порошок и корпус мельницы. Во-вторых, только малая доля порошка оказывается при ударе между поверхностями шара и мельницы. В-третьих, гранулярное течение порошка внутри мельницы способствует перераспределению и гомогенизации порошка после каждого удара. Таким образом, для порошка примерно постоянного размера вовлечение в столкновения является дискретным событием статистического характера распределения во времени.

Статистическое моделирование должно дать ответ на вопрос о соотношении между параметрами процесса измельчения и скоростью уменьшения размеров кристаллов. Для этого надо определить, какое количество порошка участвует в процессе удара и какая его часть получает энергию, достаточную для деформации и уменьшения размера кристаллов. Нужно также определить каково соотношение между общим числом ударов и числом ударов, в которых участвует данная порция порошка.

Приблизительная модель может быть построена для процесса измельчения, в котором участвует только один шар. Предполагая, что объем и плотность порошка, участвующего в столкновении, V_{imp} , являются постоянными величинами, получаем, что масса порошка, участвующего в столкновении, также величина постоянная $m_{imp} = V_{imp}\rho$. Скорость уменьшения размера частиц должна быть

пропорциональна объемной доле порошка, участвующего в столкновении

$$\chi_{imp} = \frac{V_{imp}}{V_0}, \quad (2)$$

где V_0 – общий объем порошка (загрузка). Из общих соображений понятно, что должна существовать критическая величина загрузки порошка в мельнице, когда еще обеспечивается тонкий помол. Дополнительно, размер частиц будет уменьшаться только в том случае, если механическое напряжение, передаваемое на порошок, выше, чем некоторое пороговое значение $\sigma > \sigma_0$. Объемная доля порошка, χ_{imp} должна быть меньше чем при критической загрузке. Принимая, что порошок остается идеально однородным после каждого удара, все объемные порции k , на которые можно разделить порошок, характеризуются одинаковой вероятностью быть подвергнутыми удару. Все эти предположения позволяют описать кинетику механически индуцированных процессов статистически.

Обозначим как $\chi_i(j)$ объемную долю порошка, подвергнутого i ударам при общем числе ударов j . Очевидно, что в начальный момент времени

$$\chi_0(0) = 1.$$

После первого удара справедливы соотношения:

$$\chi_1(1) = k\chi_0(1) = 1 - k \quad \text{и} \quad \chi_1(1) = k. \quad (3)$$

После второго удара объемные доли порошков разной дисперсности равны:

$$\chi_2(2) = k^2 \quad \chi_1(2) = 2k(1 - k) \quad \chi_0(2) = (1 - k)^2. \quad (4)$$

В более общем виде можно заметить, что количество порошка, подвергнутого i раз критической нагрузке после n ударов, зависит от двух составляющих. Первая – доля порошка, которая при n – ном столкновении подверглась $i+1$ раз критической нагрузке и становится долей $k\chi_{i+1}(n)$. Вторая составляющая связана с долей $k\chi_{i-1}(n)$,

испытывавшей i столкновений и становится долей $\chi_i(n)$. Это можно записать в виде уравнений, справедливых после $n+1$ ударов:

$$\chi_0(n+1) = \chi_0(n) - k\chi_0(n), \quad (5')$$

$$\chi_i(n+1) = \chi_i(n) - k\chi_i(n) + k\chi_{i-1}(n). \quad (5)$$

Эксперимент показывает, что для достижения существенного уменьшения размера кристаллов при размоле требуется огромное количество столкновений. Поэтому можно принять, что n является непрерывным аргументом и уравнения (5) можно переписать как непрерывные функции. Соответственно, получим дифференциальные уравнения:

$$d\chi_0(n) = -k\chi_0(n)dn, \quad (6)$$

$$d\chi_i(n) = -k\chi_i(n)dn + k\chi_{i-1}(n)dn. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) решаются аналитически, их решения:

$$\chi_0(n) = e^{-kn}, \quad (8)$$

$$\chi_i(n) = \frac{(kn)^i}{i!} e^{-kn}. \quad (9)$$

При этом сумма всех фракций порошка равна 1, т. е. для любого числа ударов:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \chi_i(n) = 1.$$

Уравнения (8) и (9) позволяют описать кинетику процесса измельчения, если принять, что размер частиц, подвергавшихся критической нагрузке i раз, равен L_i . Для величины среднего размера частиц, усредненного по всему объему порошка, можно записать уравнение (10).

$$\bar{L} = \sum_{i=0} \chi_i(n)L_i = \left[L_0 + knL_1 + \frac{(kn)^2}{2}L_2 + \dots \right] e^{-kn}. \quad (10)$$

Из уравнения видно, что k можно назвать кажущейся константой скорости процесса измельчения. Размер кристалла уменьшается при измельчении в последовательности $L_{i-1} > L_i > L_{i+1}$.

Конкретные значения этих величин или хотя бы связь между этими величинами необходимы для расчетов, но они не могут быть рассчитаны теоретически. Из эксперимента известно только, что зависимость размера от числа ударов – асимптотическая (см. уравнение (1)). Соответственно, понимание поведения функции $L(i)$ является фундаментальным вопросом для описания кинетики измельчения. Ее знание необходимо для ответа на два практических вопроса:

- Каков будет средний размер частиц после i критических нагрузок для данного материала?
- Как много ударов с критической нагрузкой необходимо применить к заданному объему порошка, чтобы приблизиться к предельно малым размерам порошка, задаваемым асимптотой?

Мы можем рассмотреть несколько случаев, задавая значения размеров частиц после определенного числа ударов. Допустим, что размер, близкий к конечному, достигается в результате первого же удара, т. е.

$$L_0 \neq L_1 = L_2 = \dots = L_f.$$

Тогда для зависимости среднего размера частиц от общего числа ударов справедливо соотношение:

$$\bar{L} = L_0 e^{-kn} + L_f (1 - e^{-kn}). \quad (11)$$

Если размер, близкий к конечному, достигается в результате второго удара, т. е.

$$L_0 \neq L_1 \neq L_2 = L_3 = \dots = L_f,$$

средний размер частиц равен

$$\bar{L} = L_0 e^{-kn} + L_1 k n e^{-kn} + L_f \left[1 - (1 + kn) e^{-kn} \right]. \quad (12)$$

Аналогичная зависимость может быть получена, если конечный размер частицы получается после трех ударов, уравнение (13).

$$L_0 \neq L_1 \neq L_2 \neq L_3 = L_4 = \dots = L_f,$$

$$L = L_0 e^{-kn} + L_1 k n e^{-kn} + \frac{(kn)^2}{2} e^{-kn} + L_f \left[1 - \left(1 + kn + \frac{(kn)^2}{2} \right) e^{-kn} \right]. \quad (13)$$

Уравнения (11)–(13) и последующие могут быть переписаны в виде натуральных логарифмов отношения $(L - L_f)$ к $(L_0 - L_f)$. Соответственно, для первого, второго и третьего приближений получим уравнения (14)–(16).

Если конечный размер частицы достигается после первого удара, то зависимость среднего размера частиц от числа ударов может быть выражена:

$$\ln \frac{(L - L_f)}{(L_0 - L_f)} = -kn. \quad (14)$$

Если конечный размер частицы достигается после второго удара:

$$\ln \frac{(L - L_f)}{(L_0 - L_f)} = -kn + \ln \left[1 + \frac{(L_1 - L_f)}{(L_0 - L_f)} kn \right]. \quad (15)$$

Если конечный размер частицы достигается после трех ударов:

$$\ln \frac{(L - L_f)}{(L_0 - L_f)} = -kn + \ln \left[1 + \frac{(L_1 - L_f)}{(L_0 - L_f)} kn + \frac{(L_2 - L_f)}{(L_0 - L_f)} \frac{(kn)^2}{2} \right]. \quad (16)$$

Выражения, полученные при последующих приближениях (четвертый, пятый удар и т. д.) также могут использоваться для анализа экспериментальных данных.

На рисунке 11 приведены экспериментальные данные по зависимости размера частиц от числа ударов при измельчении порошка меди начальной чистоты 99.99 %. Измельчение проведено в коммерческой мельнице, оборудованной схемой для изменения частоты вращения мельницы.

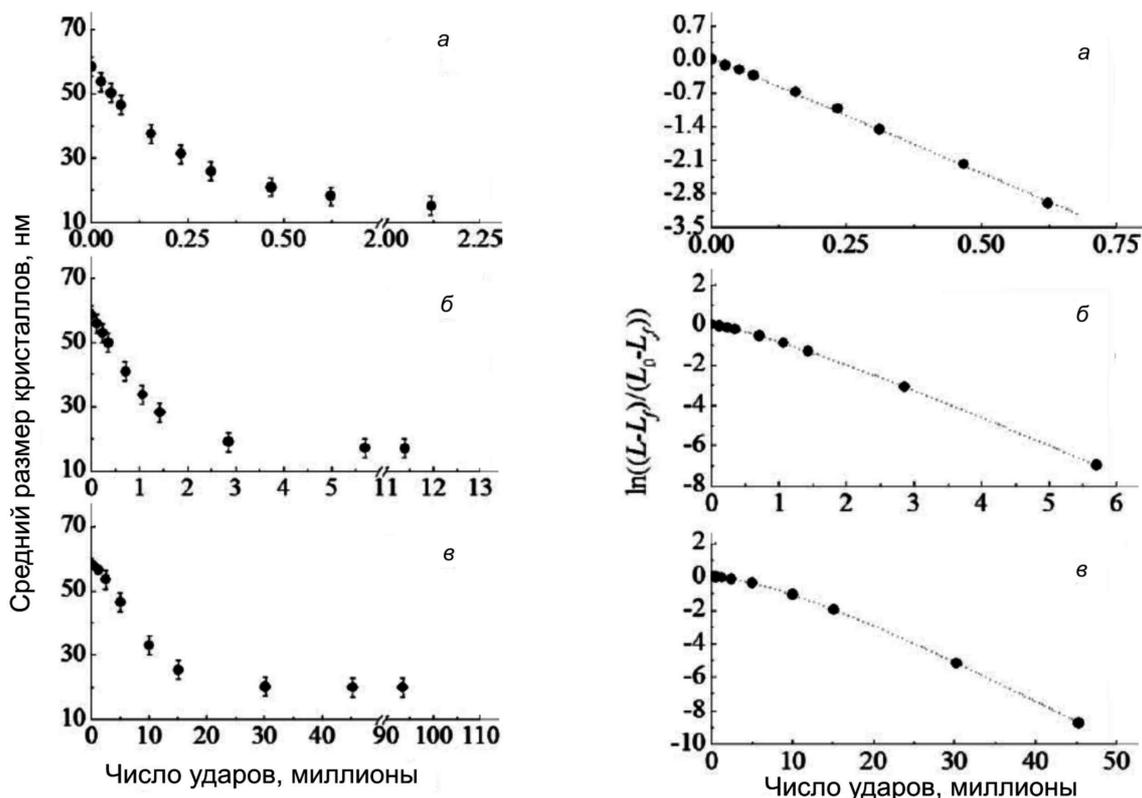


Рис. 11. Зависимость размера нанокристаллов меди от числа ударов в мельнице шаром с энергией (а) $E=0.03$ Дж, (б) $E=0.10$ Дж, (в) $E=0.25$ Дж, в линейном (слева) и полулогарифмическом масштабе (справа)

На правых рисунках точки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (14)-(16).

Для измельчения использовался только один шар из карбида кремния (наименьшая энергия удара), карбида вольфрама или стали. Уменьшение размера кристаллитов регистрировалось рентгеновской дифракцией. Видно, что средний размер кристаллов монотонно уменьшается с ростом энергии удара. Начальный размер кристаллов был одинаковым, но при использовании разных шаров получают различные конечные величины размера кристаллита – чем больше энергия удара, тем меньше конечный размер кристаллов.

Кажущиеся сходными кривые на левом рисунке становятся различными при переходе к координатам с натуральным логарифмом в качестве ординаты. При построении расчетных зависимостей

начальные и конечные размеры считались известными, а константа скорости и размеры кристаллитов L_1 и L_2 выбирались таким образом, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментом. Анализ показывает, что необходимы три критических нагрузки при энергии удара 0.03 Дж, чтобы уменьшить размер кристаллов от 58 до 20 нм. При энергии удара 0.1 Дж для уменьшения размера кристаллов от 58 до 17 нм необходимы две критические нагрузки. Соответственно, при энергии удара 0.25 Дж одна критическая нагрузка приводит к уменьшению размера кристаллов от 58 до 15 нм.

Таким образом, анализируя зависимость среднего размера кристаллов от числа ударов в шаровой мельнице, можно определить какое число критических нагрузок для частицы порошка необходимо для получения частиц или кристаллитов заданного размера.

Последовательность структурных изменений в материалах при их измельчении до зерен нанометровых размеров можно представить в виде трех стадий.

1. Локализация деформации в области сдвига, содержащей высокую плотность дислокаций, до 10^{16} м^{-2} . Размер области развития дислокации L зависит от напряжения сдвига τ согласно уравнению $L = 10Gb/\tau$, где G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса. До тех пор, пока размер области много меньше, чем среднее расстояние между дислокациями, дислокации не влияют друг на друга.
2. При определенной величине напряжения происходит аннигиляция/рекомбинация/реорганизация близко расположенных дислокаций с образованием субзерен с нанометровыми размерами и с малыми углами рассогласования – дальнейший размол ведет к расширению этих структур на весь образец.
3. Ориентация зерен по отношению к соседям становится случайной, т. е. Исчезают малоугловые границы зерен, которые замещаются границами с большими углами рассогласования

Механическое истирание и измельчение позволяет достичь наноразмеров для кристаллов всех веществ. Достижимый размер зависит не только от числа циклов воздействия на частицу, но и от свойств вещества. Минимальный размер зерна, достижимый при помоле, является компромиссом между дефектной (дислокационной) структурой, развивающейся при пластической деформации при размоле, и ее отжигом при термических процессах. Было найдено, что минимальный размер зерен для кристаллов простых веществ с гранцентрированной кубической решеткой уменьшается с ростом температуры плавления. Эти данные приведены на рисунке 12, где также показаны результаты для других металлов и графита.

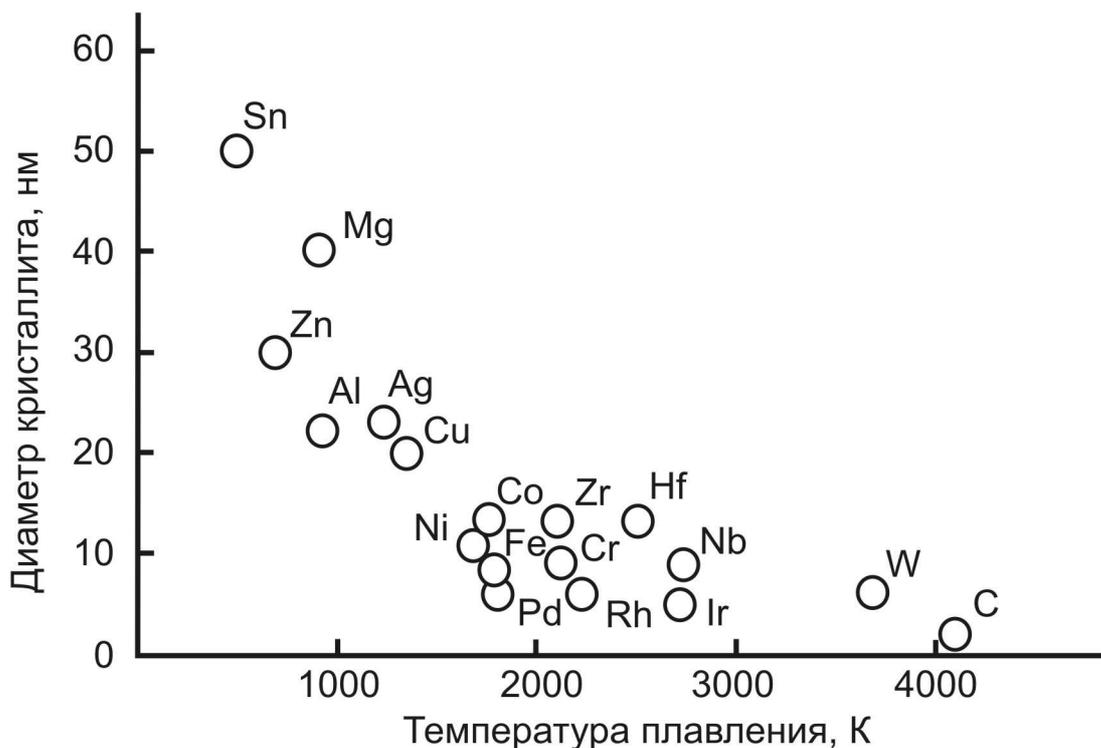


Рис. 12. Связь между минимальным размером кристаллитов, который может быть достигнут при измельчении в шаровой мельнице, и температурой плавления металлов и углерода

Они отчетливо демонстрируют тенденцию уменьшения размера кристаллита с ростом температуры плавления только для легкоплавких металлов. Для тугоплавких металлов эта величина почти постоянная. Для тугоплавких металлов на минимальный размер

кристаллов скорее влияет тип кристаллической структуры: ГЦК < ОЦК < ГПУ.

Следует заметить, что данные, приведенные на рисунке 12, получены разными авторами при разных режимах размола. Тот факт, что результаты расположены достаточно закономерно, свидетельствует, что эта закономерность обусловлена фундаментальными законами процесса измельчения.

Механохимические методы обработки материалов связаны с энергетическим воздействием на атомы посредством передачи энергии удара. Это воздействие по величине можно сравнить с другими воздействиями на образец, такими как электронное или ионное облучение. Сравнение схематически представлено на рисунке 13. Данные на рис. 13 не учитывают способа перераспределения энергии, которое не обязательно усредняет энергию по всем атомам образца. Следовало бы учитывать не только механическую силу, действующую на образец, но и пути, которыми перераспределяется эта сила, в частности отношение нормальной составляющей напряжений к тангенциальной составляющей. Необходимо учитывать также, что в результате трения выделяется тепло, и локальное повышение температуры может быть значительным, иногда достаточным для активации экзотермических реакций. Тем не менее, при механическом воздействии вещества избыточная энергия, подводимая к образцу, может вызывать изменение фазового состояния измельчаемого вещества и протекание химических реакций. Примеры подобных процессов приводятся ниже.

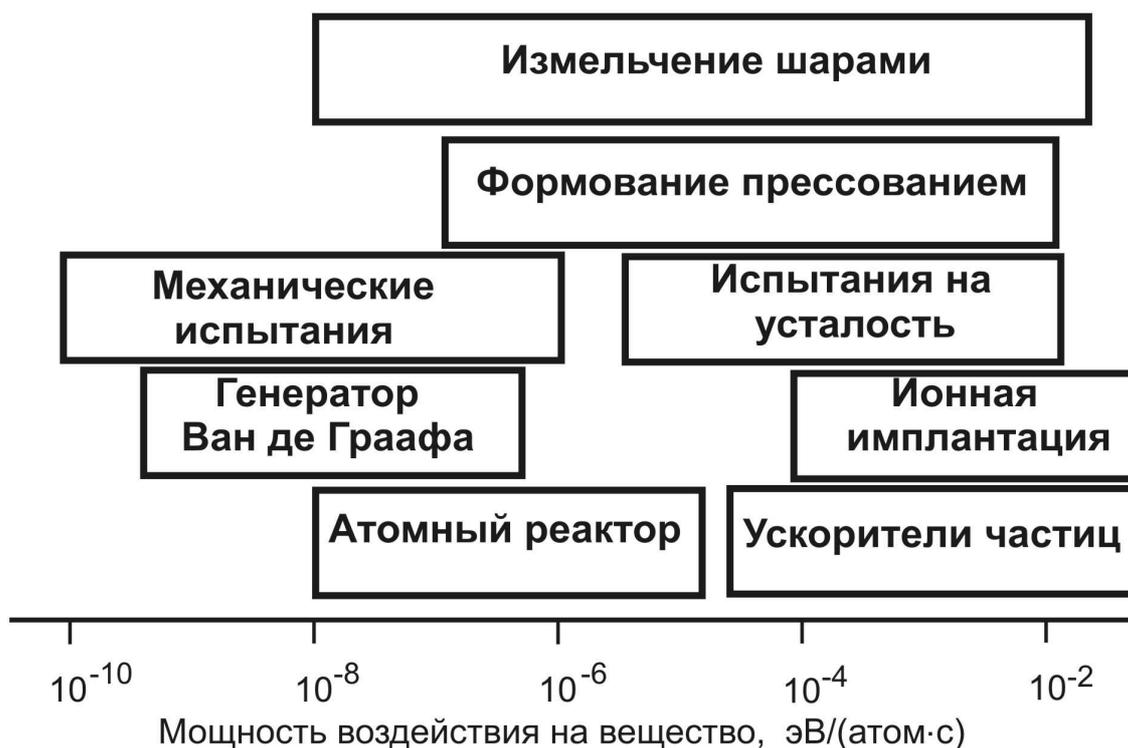
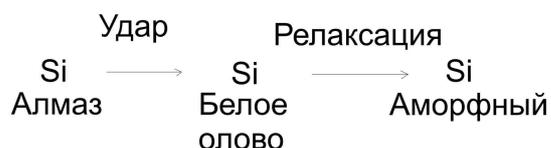


Рис. 13. Сравнение разных способов воздействия на вещество

В результате размола кристаллическая фаза, устойчивая для макрокристалла, может стать неустойчивой для нанокристалла. Примером такого явления можно привести алмазоподобные полупроводники, такие как Si, Ge, GaAs и т. п. Измельчение этих веществ ведет к уменьшению размера отдельного кристаллита. Для кремния и германия, помолотых в шаровой мельнице, обнаружены два критических размера. При достижении размера частиц от 20 до 30 нм наблюдается заметное расширение решетки (от 0.2 % до 0.4 %). Предполагается, что этот размер является критическим для того, чтобы вклад поверхностной энергии частицы был сопоставим с энергией кристаллической структуры. Расширение решетки компенсирует этот избыток энергии системы. Второй критический размер – 8 нм для Si и 4 нм для Ge. Частицы размером меньше этих значений становятся аморфными. Причина этого перехода до конца не понятна.

Одна из гипотез состоит в предположении, что при ударе кремний претерпевает структурные переходы типа показанных на схеме:



Алмазоподобная структура исходного кремния под действием удара последовательно превращается в кристаллический кремний со структурой белого олова. В обычных условиях этот переход, при котором объем образца уменьшается на 22 %, наблюдается при давлении 11.3 ГПа. При последующем уменьшении давления до значения 7.5 ГПа в кремнии происходит переход в кубическую гранецентрированную структуру. Объем кремния в данной модификации составляет 92 % по отношению к алмазоподобному кремнию. Согласно одной из гипотез, напряжения, возникающие при этом переходе, приводят к разрушению кристалла и возникновению аморфной структуры. Согласно другой гипотезе, измельчение таких хрупких кристаллов, как кристаллы кремния и германия, ведет к образованию большого числа дислокаций. При получении малых кристаллов плотность дислокаций становится настолько большой, что аморфное состояние становится более устойчивым, чем кристалл с большой концентрацией дислокаций.

Условия измельчения, такие как параметры удара, температура измельчаемой среды, состав и давление атмосферы не могут контролироваться с высокой точностью. Поэтому оптимизация условий измельчения является трудной задачей. Тем не менее, в планетарных мельницах с контролем скорости вращения стакана и шаров удается изучать влияние условий измельчения на свойства получаемого продукта. Пример результата, полученного таким способом, показан на рис. 14. На нем приведена объемная доля аморфной фазы, которая получается при размалывании смеси Ni–Zr. Параметры измельчения на рис. 14 можно определять как мощность,

передаваемую единице массы порошка ударяющимися шарами и частоту столкновений шаров с частицами порошка.

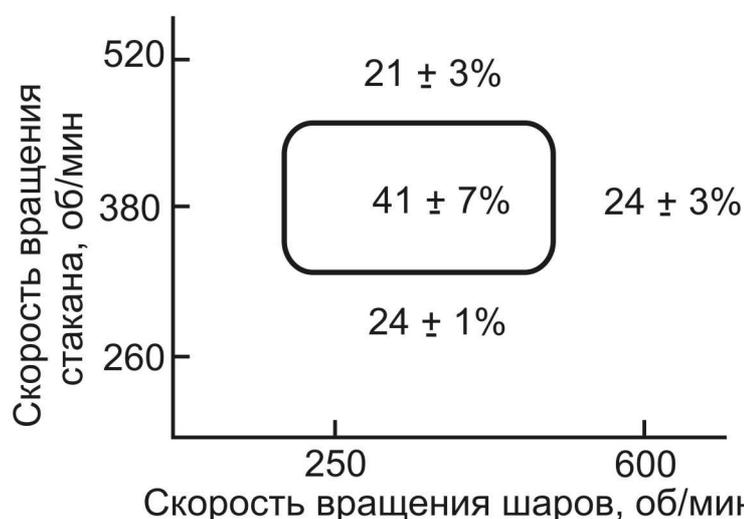


Рис. 14. Доля аморфной фазы в системе Ni-Zr в зависимости от скорости вращения элементов планетарной мельницы

С термодинамической точки зрения измельчение можно рассматривать как процесс, в котором материал запасает некоторый избыток энтальпии. Согласно экспериментальным данным, избыток энтальпии для более чем 20 веществ, накопленный при длительном размалывании, подчиняется эмпирическому уравнению, связывающему избыточную энтальпию с теплотой образования и температурой плавления вещества.

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_f^0} = 8.5 \cdot 10^{-5} T_m.$$

Этот запас энергии может являться основой для инициирования последующей химической реакции между нанопорошками с образованием новой фазы. Согласно многочисленным экспериментальным данным, объем новой фазы от времени меняется по сигмоидальному закону, характерному для реакций между твердыми телами. Процессы образования новой фазы при измельчении смеси двух веществ можно схематически представить как последовательность двух стадий:

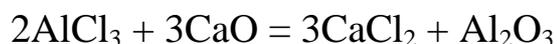
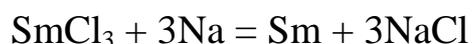


Последовательность изменения морфологии, размеров и состава веществ, происходящего при измельчении смеси можно представить следующим образом:

1. Начальное состояние, когда в мельнице находятся макropорошки исходных материалов или специально синтезированных
2. Переходное состояние, когда последовательность разрушения и слипания частиц ведет к образованию ламеллярных структур из исходных компонентов. Развитие поверхности контакта между исходными фазами, высокая дефектность поверхности и связанный с этим избыток свободной энергии ведут к химическому взаимодействию между веществами
3. Стационарное состояние, когда после многих часов работы мельницы образуется продукт реакции, который далее имеет постоянную микроструктуру.

Рассмотренная последовательность, хотя и является упрощенной, но она полезна для понимания общих закономерностей механохимических процессов. Рассмотрим типы механохимических процессов на нескольких примерах

В результате протекания при измельчении реакций обмена можно получать нанопорошки металлов и оксидов, например:



Некоторые примеры получения нанопорошков механохимическим методом приведены в таблице 3.

Проведя термообработку смеси и отмыв растворимые продукты реакции и разбавитель водой, можно получить достаточно чистые нанокристаллические порошки.

Механохимически могут быть синтезированы сплавы любого типа – металлы, ионные кристаллы полупроводники. При этом получают материалы со свойствами, близкими к свойствам

материалов того же состава, полученных традиционными методами – распылением, химическим нанесением из пара, ионной имплантацией, быстрой закалкой, диффузией и т. п. Проблемой механохимического синтеза является риск загрязнения сплавов элементами атмосферы, шаров, футеровки мельницы, а также компонентами, добавляемыми к размалываемому материалу для улучшения, например его текучести.

Таблица 3

Примеры синтеза прекурсоров керамики механохимическим методом

Вещество	Реагенты	Разбавитель	Температура обработки, °С	Размер частиц, нм
Al ₂ O ₃	2AlCl ₃ + 3CaO	нет	350	10-20
ZrO ₂	ZrCl ₄ + 2MgO	нет	400	5
Fe ₂ O ₃	2FeCl ₃ + 3CaO	5CaCl ₂	200	10-30
Cr ₂ O ₃	Na ₂ Cr ₂ O ₇ + S	Na ₂ SO ₄	800	10-80
ZnO	ZnCl ₂ + Na ₂ CO ₃	8.6 NaCl	400	27
SnO ₂	SnCl ₂ + Na ₂ CO ₃	NaCl	700	5-30
CeO ₂	CeCl ₃ + 3NaOH	12NaCl	500	10
GaN	Ga ₂ O ₃ + Mg ₃ N ₂	нет	800	4-20

Механическое воздействие на порошки способствует улучшению их последующей спекаемости. Это явление принято называть механической активацией. Например, в результате предварительного измельчения и механической активации плотность композитов W-(Ni,Co,Fe) после спекания возрастает на 10 % по сравнению с композитами, не подвергавшимися механической активации. Прочность таких композитов на разрыв повышается на 30 %. Аналогичные закономерности наблюдаются при спекании сегнетоэлектрической керамики на основе титаната-цирконата свинца. Механическая активация порошка перед спеканием позволяет получать спеканием при 1000 °С керамику, плотность которой составляет 90 % от плотности монокристалла, а после спекания при

1100 °С – 95 %. Такое увеличение плотности приводит к двукратному увеличению диэлектрической проницаемости и уменьшению в 40 раз диэлектрических потерь.

Механическая активация порошков повышает также их реакционную способность. Например, при стандартном промышленном процессе синтеза силицида молибдена MoSi_2 температура термообработки смеси молибдена и кремния составляет 1200 °С, а после механической активации реакция протекает полностью при 800 °С. Некоторые реакции, например, восстановление диоксида титана углеродом, трудно осуществимые в обычных условиях, легко протекают после механической активации смеси порошков.

Примером применения механохимического метода подготовки прекурсоров является процесс синтеза керамики алюмоиттриевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ лазерного качества, разработанный компанией Konoshima Chemical Co., Ltd. В этой технологии процесс размола и получения прекурсора состоит в следующем. В качестве исходных веществ используют высокочистые оксиды иттрия и алюминия (99.999 – 99.999) с размером частиц от 60 до 400 нм. Порошки смешиваются в стехиометрическом соотношении граната, и к ним добавляют этиловый спирт и около 0.5 масс. % тетраэтоксисилана. Смесь измельчают в шаровой мельнице с шарами из высокочистого алунда в течение 12 часов. Применение алундовых шаров позволяет уменьшить риск загрязнения материала посторонними веществами. К смеси добавляют также необходимое количество органического связующего.

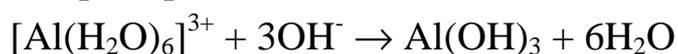
Таким образом, механохимический метод подготовки порошков – прекурсоров специальной керамики является эффективным и достаточно производительным для получения образцов небольшого размера. Применение данного метода позволяет получать порошки, размер кристаллитов в которых находится на уровне десятков нм. Потенциальная опасность загрязнения прекурсоров при использовании механохимического метода ограничивает его

применение в тех случаях, когда необходима высокая степень чистоты керамики.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Осаждение в виде нерастворимых осадков, преимущественно в виде гидроксидов или термически неустойчивых солей, например, карбонатов или оксалатов относится к числу наиболее популярных методов для синтеза прекурсоров специальных керамик. Стадии процесса осаждения просты: готовят растворы солей, которые при необходимости фильтруют для очистки от нерастворимых частиц, и к раствору соли или смеси солей добавляют реагент, образующий нерастворимый осадок. Отфильтровав осадок от маточного раствора и прокалив его при подходящей температуре можно получить порошки оксидов для спекания керамики.

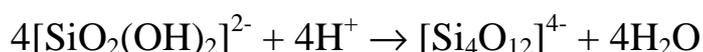
Осаждение гидроксидов в водных растворах происходит с образованием агрегатов, в которых катионы связаны друг с другом мостиковыми связями с ионами OH^- или O^{2-} . Осаждение гидроксидов происходит при добавлении или основания к раствору аквакомплексов, например,



или добавления кислоты к анионному комплексу

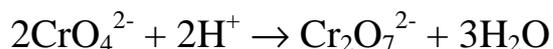


В твердом осадке ионы алюминия и кремния связаны гидроксидными или оксидными мостиками, соответственно. Состав осадка зависит от условий осаждения. Например, в зависимости от соотношения реагентов могут получаться продукты с неполной конденсацией:



Способность элемента осаждаться в виде оксида или гидроксида зависит от природы иона и физико-химических свойств среды. Например, взаимодействие хромат иона с кислотами не

сопровождается образованием осадка, а ограничивается процессом димеризации:



С другой стороны, вольфрам в степени окисления +6 при конденсации изменяет координационное число. При значении pH около 4 тетраэдрический вольфрамат анион WO_4^{2-} превращается в додекавольфрамат анион, в котором вольфрам имеет октаэдрическую координацию:



В более кислой среде при конденсации вольфрамат аниона образуется гидратированный оксид вольфрама (VI).

Аналогично, добавление первых порций щелочи к аквакатионам приводит к образованию поликатионов:



При добавлении большего количества щелочи хром образует серию катионов с возрастающей степенью конденсации и, в конечном итоге, образуется гель гидратированного гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

Другим примером различного поведения катионов является осаждение гидроксидов алюминия и железа (III). При осаждении катионов алюминия образуется стабильный осадок гидроксида алюминия в виде кристаллических фаз гиббсита или байерита. Гидроксид железа не образуется ни при каких условиях осаждения – вместо него сразу образуется осадок оксигидроксида железа (III).

Как и для любого процесса возникновения новой фазы, скорость химического осаждения зависит от скорости зародышеобразования и скорости роста новой фазы. Механизм реакции осаждения оптимизируется таким образом, чтобы энергия активации этих процессов при данных условиях осаждения (кислотность среды, концентрация реагентов, температура) была минимальной.

Нужно учитывать, что продукты реакции осаждения, образующиеся в первый момент времени, не обязательно термодинамически стабильны. Старение осадков, т. е. изменение их

свойств со временем, обусловленное стремлением приблизиться к состоянию равновесия, имеет место в течение длительного времени (часы, дни и даже месяцы). Этот процесс сопровождается изменением физико-химических свойств частиц — размера, модификации и морфологии.

При старении осадков происходит процесс переконденсации, связанный с исчезновением маленьких частиц и образованием частиц большого размера (рис. 15). Это изменение связано со стремлением системы к снижению свободной энергии за счет уменьшения избытка поверхностной энергии, который больше для маленьких частиц, чем для больших. Для частиц большого размера маточный раствор является насыщенным, а для маленьких — недосыщенным. Процесс переконденсации, поэтому, происходит по механизму «растворение — кристаллизация». Скорость переконденсации в растворах обычно мала, так как растворимость оксидов и гидроксидов в воде чаще всего невелика, и для перехода иона в раствор требуется разрыв достаточно сильных мостиковых связей в осадке.

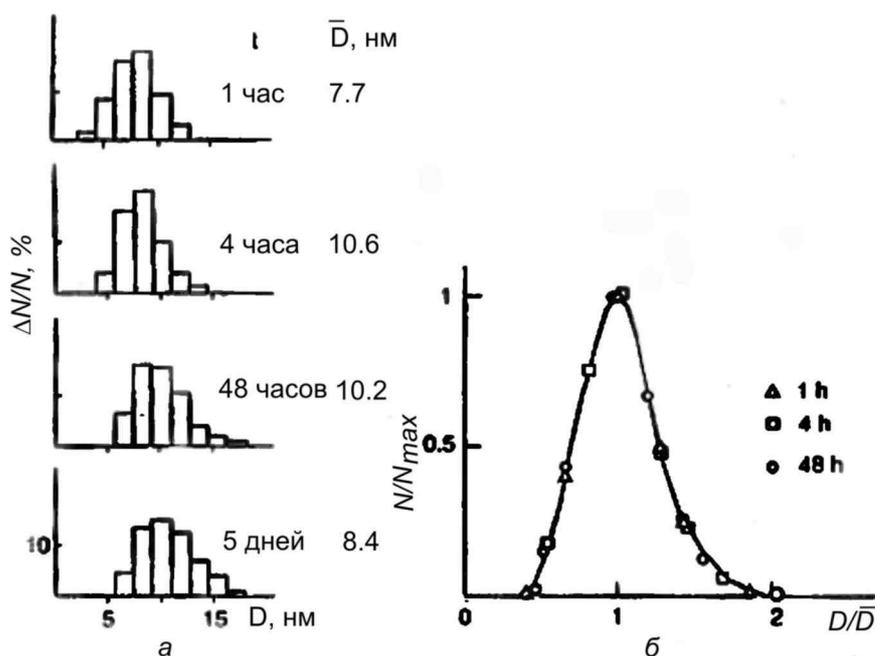


Рис. 15. Изменение распределения по размерам частиц при старении осадка Fe_3O_4 (а) и нормализованное распределение (б)

Количественный анализ процесса переконденсации показывает, что в ходе процесса вторичного роста происходит увеличение среднего размера частиц, однако нормализованное распределение частиц остается при этом постоянным. Эксперимент подтверждает этот вывод (см. рис. 15, б). С точки зрения эксперимента переконденсация остановится, когда все частицы станут достаточно большими, так как с увеличением размера частиц, разность растворимостей частиц разного размера уменьшается и, соответственно, уменьшается движущая сила процесса.

Уменьшение площади поверхности раздела твердое тело – жидкость может происходить также путем объединения частиц – агломерации. Скорость этого процесса зависит от физико-химических свойств среды – ионной силы раствора и рН, которые влияют на знак и величину поверхностного заряда частиц. Заряд частиц препятствует их агломерации, поэтому, если свойства раствора таковы, что значение заряда равно нулю, скорость этого процесса будет превышать скорость роста размера частиц в результате агломерации. Поскольку свойства раствора меняются в процессе осаждения, то агрегация частиц может наблюдаться на любой из стадий процесса. Например, агрегация на стадии зародышеобразования приводит к образованию дендритов или мозаичных структур.

Если осаждаемое вещество существует в нескольких кристаллических модификациях, наименее стабильная фаза обладает повышенной растворимостью и, как правило, выпадает в осадок первой. В ходе старения осадка метастабильная фаза превращается в более стабильную модификацию. Этот процесс носит название правила Странского и он имеет простое кинетическое объяснение. Для данного значения пересыщения размер критического зародыша меньше для метастабильной фазы, вследствие меньшего значения теплоты кристаллизации и меньшего значения удельной поверхностной энергии.

Явление выпадения метастабильной фазы характерно для многих оксидов и гидроксидов. Например, TiO_2 последовательно

образует две модификации – анатаз и рутил. Первоначально образующийся аморфный осадок гидроксида алюминия последовательно превращается в боэмит и байерит. Аморфный оксигидроксид железа, выпадающий из раствора, превращается или в гоэтит $\alpha\text{-FeOOH}$ или в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В технологии керамики преимущественное осаждение наименее стабильных фаз используется как способ регулирования и контроля процессов нуклеации для получения осадка с узким распределением частиц по размерам. Например, начальное осаждение основных солей, содержащих кроме оксо и гидроксогрупп другие лиганды, образует резервуар, способный медленно поставлять в среду катионы металла и поддерживать их низкую концентрацию в растворе. Резервуар катионов способствует последующему возникновению образованию зародышей наиболее стабильной фазы и росту монодисперсных частиц. В этом случае можно достичь разделения стадий зародышеобразования и роста.

В качестве осадителя могут использоваться также другие реагенты, например, мочевины, растворы которой гидролизуются при повышенной температуре, изменяя реакцию среды с кислой на щелочную и способствуя осаждению гидроксидов. К этому же типу относится гексаметилентетраамин, который при повышенной температуре отщепляет аммиак. Вопрос выбора осадителя является принципиальным, поскольку очевидно, что в качестве прекурсоров могут использоваться не только гидроксиды, но и нанокристаллические осадки гидроксокарбонатов, оксалатов и т. п. Для того чтобы избежать образования гелеобразных, трудно фильтруемых осадков следует применять концентрированные растворы реагентов с концентрацией более 1 моль/л. Возможны два варианта осаждения. Раствор осадителя может добавляться по каплям к раствору соли или наоборот – раствор соли к раствору осадителя. При получении смеси многокомпонентных смесей второй способ более предпочтителен, так как он обеспечивает более равномерное соосаждение.

К недостаткам метода осаждения относится трудность контроля размеров получаемых частиц. Кроме того, прокаливание осадка, которое является обязательным в данном методе, сопровождается неконтролируемым ростом частиц и их агломерацией.

2.3. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД

В 70-х годах прошлого века три разных группы получили образцы прозрачных стекол нагреванием компактных пористых образцов и плотной сегнетоэлектрической керамики из порошков. Во всех случаях прекурсоры были получены гидролизом алкоксидов металлов. Эти работы стимулировали многочисленные исследования в области золь-гель методов синтеза стекол и керамики. Несомненным достоинством метода является возможность получения кристаллических фаз сложного состава при сравнительно низких температурах, обеспечивающих наноразмеры кристаллов. За тот непродолжительный срок, когда метод получил широкое распространение, были разработаны методы синтеза не только оксидов, но и неоксидных материалов, включая нитриды, карбиды, фториды и сульфиды, а также оксинитриды и оксикарбиды. В настоящее время золь-гель методом изготавливают и гибридные органо-неорганические материалы, которые перспективны для применения в биотехнологии.

Некоторые специалисты обозначают как «золь-гель» только метод, в котором происходят исключительно гидролиз и конденсация алкоксидов металлов, в конечном итоге приводящие к образованию связей металл-кислород-металл. Мы будем придерживаться определения золь-гель метода как процесса образования твердой фазы, протекающего через стадии образования золя и геля, независимо от состава и природы исходных реагентов. К этому методу относятся, кроме гидролиза алкоксидов, образование гелеобразных осадков при гидролизе солей, полимерные гели, гелеобразные водные прекурсоры для производства керамики в

промышленности (рис. 16). Общая схема применения золь-гель метода для получения различных материалов приведена на рис. 17.



Рис. 16. Варианты золь –гель метода

Рассмотрим основные характеристики золь-гель процесса на примере гидролиза алкоксидов. Алкоксиды являются производными спиртов ROH, в которых атом водорода замещается атомом другого элемента, например, кремния. Они легко доступны, методы их синтеза хорошо разработаны. По химическим свойствам они относятся к производным слабых кислот, легко разлагаются при гидролизе и нагревании с образованием гидроксидов металлов.

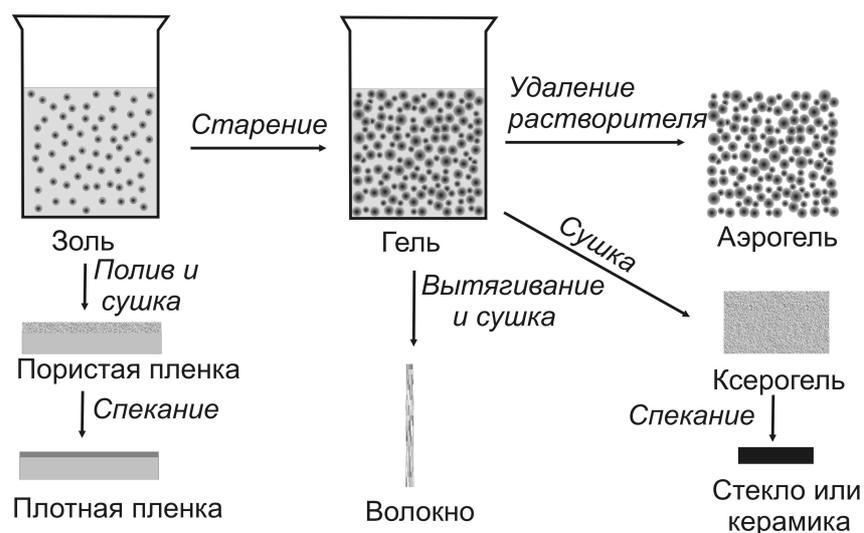


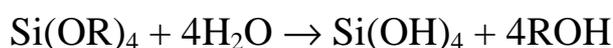
Рис. 17. Применение золь-гель метода для синтеза материалов

Во многих случаях для синтеза прекурсоров используют смесь алкоксидов. Алкоксиды многих металлов гидролизуются слишком быстро и трудно добиться одновременного осаждения оксидов, применяя только алкоксиды. В этом случае применяется гидролиз других металлоорганических соединений, например, производных спиртов или других неалкогольных лигандов.

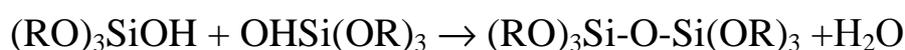
Схема процесса образования твердой фазы может быть представлена следующей схемой. Гидролиз алкоксидов может быть частичным:



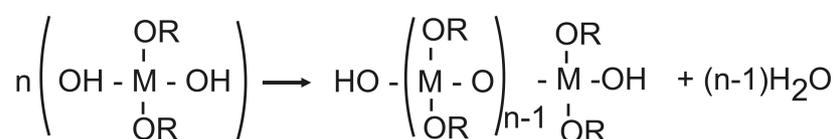
или полным:



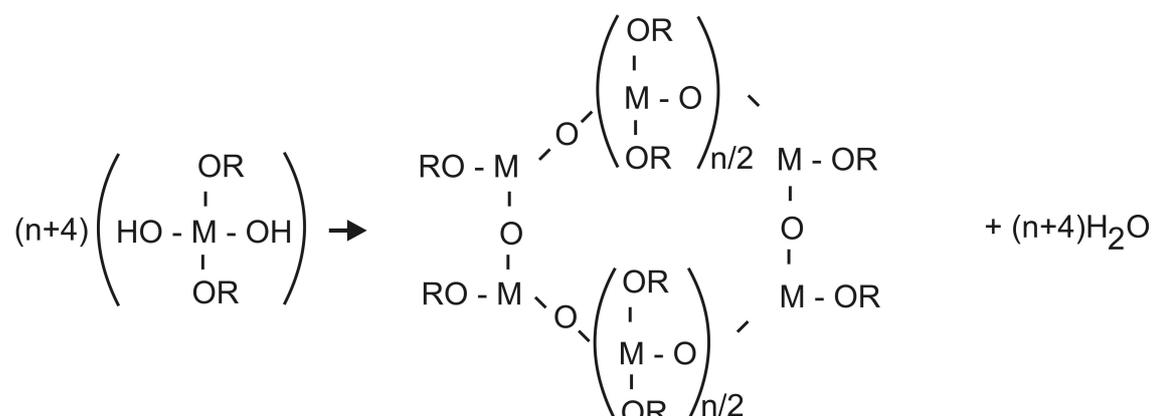
Особенностью реакции гидролиза алкоксидов является то, что она достаточно медленна и поэтому контролируема. В условиях медленной реакции процесс гидролиза сопровождается реакцией конденсации с образованием димера:



цепочечного полимера



или сетчатого полимера



Скорость процесса и структуру получаемого порошка (размер частиц, пористость) можно изменять, меняя параметры процесса, такие как концентрации реагентов, температуру и кислотность среды.

Различие в скоростях гидролиза разных компонентов можно использовать для модификации микроструктура порошка. Исходная смесь алкоксидов однородна на молекулярном уровне, что позволяет получать гомогенные порошки.

В течение последних десятилетий золь-гель метод стал важным химическим способом для производства порошков – прекурсоров керамики, главным образом оксидной. Практически при всех технологических процессах на промежуточной стадии образуются аморфные частицы, для кристаллизации и гомогенизации которых необходимо их прокаливанию при подходящих температурах. В большинстве случаев получаемый прекурсор находится в порошкообразном состоянии, хотя известны способы получения керамики непосредственным прокаливанием геля.

В общем виде процесс получения порошков для синтеза керамики состоит из следующих стадий

1. Синтез золя.

2. Гелеобразование при контролируемых рН, температуре и скорости перемешивания раствора, которое происходит путем реакций гидролиза и конденсации, сопровождающихся образованием оксо или гидроксо мостиковых связей.

3. Высушивание геля, в результате которого получают кусочки сухого вещества размером порядка миллиметра. При сушке в условиях контролируемой влажности можно получать монолитные образцы. При необходимости после высушивания кусочки размалываются до порошкообразного состояния.

4. Формообразование и термообработка.

В этой последовательности первый процесс проводится в самом большом числе вариантов. Перечислим некоторые из них:

- Использование только алкоксидов в качестве исходных веществ – источников катионов. В этом случае золь образуется в результате исключительно реакции гидролиза алкоксидов и последующей конденсации продуктов гидролиза. Алкоксидные

прекурсоры чаще всего используют в тех случаях, когда необходимо синтезировать керамику на основе простых оксидов.

- Использование раствора смеси алкоксидов и солей. Часто растворы солей и алкоксидов приготавливают отдельно и смешивают их непосредственно перед стадией гидролиза. Например, для получения титаната бария приготавливают два раствора: (1) тетрабутоксид титана в пропаноле-2 и (2) ацетат свинца в ледяной уксусной кислоте. Растворы сливают вместе, тщательно перемешивают и водный раствор изопропанола-2 добавляют для инициирования гидролиза. В некоторых случаях к образующемуся прозрачному золю добавляют порошок титаната свинца, который играет роль центров роста геля. Гель высушивается и после прокаливания при 400 °С в течение 20 часов получается полностью кристаллическая фаза. Другим примером синтеза такого типа является синтез люминофора на основе силиката цинка. В этом случае смешиваются растворы уже гидролизованного тетраэтоксисилана, ацетата цинка с добавкой ацетата марганца в смеси этанола и воды. Затем рН среды доводится до значения более 10 путем добавления к смеси водного раствора аммиака. Для получения кристаллического люминофора гель прокаливается при температуре 800 – 1100 °С.

- Использование растворов только солей как источников катионов и анионов. В данном варианте исходным раствором является смесь солей, взятых в стехиометрическом соотношении. Например, для синтеза хромита лантана LaCrO_3 используются водные растворы хлоридов лантана и хрома, при гидролизе которых добавлением к раствору аммиака образуется золь и далее гель требуемого состава.

- Использование полимеров для образования гелеобразных систем. В этом варианте растворимые полимеры или другие органические соединения используются для гелеобразования. Их присутствие позволяет замедлить реакции гидролиза солей и тем самым способствует образованию золь и их пептизации. Примером

такого процесса является синтез станната бария, последовательность стадий которого показана на рис. 18. В результате этого процесса получается гель, прокаливанием которого при 600 °С в течение 5 часов получается порошок, из которого получается однофазная керамика после спекания на воздухе при 1000 °С в течение 17 часов. Эта температура намного ниже той, которая требуется для спекания керамики из стандартных порошков карбоната бария и оксида олова. Еще одним примером использования водорастворимых полимеров является синтез алюмоиттриевого граната из нитратов иттрия и алюминия. К водному раствору этих солей добавляют поливиниловый спирт и мочевины. После выдержки при 100 °С в течение 2 часов получают золь гидроксидов, который превращается в гель при 250 °С в течение 2 часов. Прокаливанием геля при 800 – 1000 °С в течение 4 часов получают однофазные порошки с размером кристаллитов от 20 нм до 1 мкм.

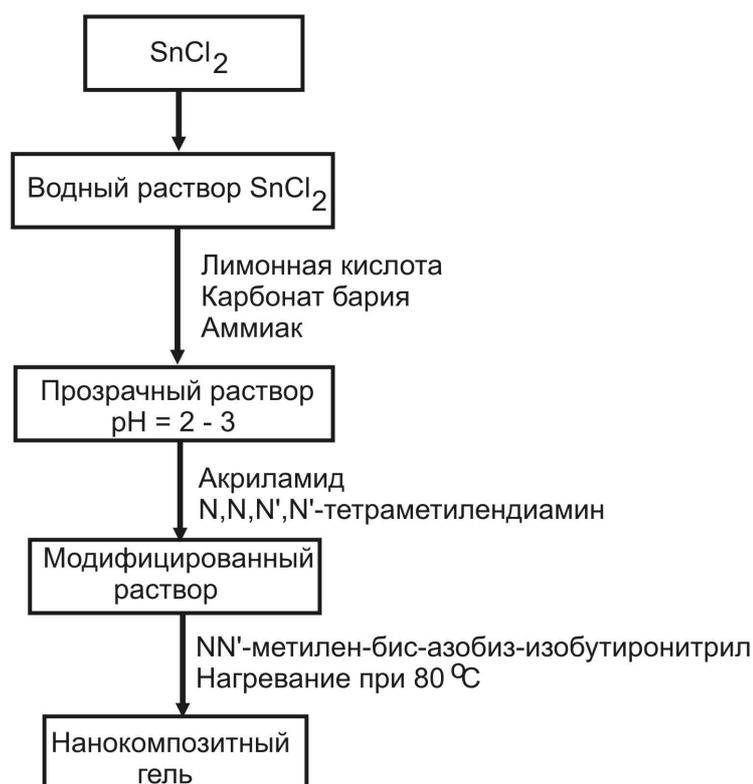


Рис. 18. Схема синтеза геля станната бария

- Смешение приготовленных зольей. Например, получив отдельно золи оксидов алюминия, иттрия и иттербия и смешав их, можно при прокаливании смеси уже при 850 °С получить фазу алюмоиттриевого граната с узким распределением по размерам вокруг среднего значения порядка 100 нм.

- Метод цитратного геля, который имеет то преимущество, что кристаллическая фаза образуется при сравнительно низкой температуре. Для получения исходного геля смесь солей в соотношении требуемой стехиометрии растворяется в воде и к раствору добавляют раствор лимонной кислоты при мольном соотношении солей и лимонной кислоты 1:3. Раствор упаривается при 80 °С и полученный гель высушивается при этой температуре в вакууме в течение 24 часов. Порошок для последующего спекания получается термическим разложением геля при 600 °С в течение 6 часов. На этой стадии происходит практически полное разложение геля. В динамическом режиме нагрева полное разложение всех промежуточных фаз, содержащих углерод, в том числе карбонатных, заканчивается обычно при 800 – 900 °С. Далее порошок размалывается в мельнице до размера частиц порядка 0.5 мкм. Согласно литературным данным спеканием порошка на воздухе были получены образцы керамик с относительной плотностью выше 95 %.

- Наиболее элегантным и простым вариантом золь-гель метода является метод Печини (Pechini). Для синтеза прекурсоров по этому методу в лаборатории достаточно иметь недорогие материалы, мешалку, плитку и печь. Метод нечувствителен к присутствию воды, не требует специальной атмосферы и тщательного контроля хода реакции. При этом получается гель с идеально гомогенным распределением атомов металлов. Сочетание всех этих особенностей метода объясняет его растущую популярность для синтеза специальной керамики из оксидных материалов с сегнетоэлектрическими, магнитными, сверхпроводящими, фотокаталитическими и другими свойствами. Этот метод в наилучшей степени подходит для синтеза многокомпонентных

прекурсоров. Последовательность стадий в методе Печини приведена на рис. 19.

В методе Печини за счет реакции этерификации между лимонной кислотой и этиленгликолем образуется сетчатый полимер, в котором атомы разного сорта распределены максимально однородно.

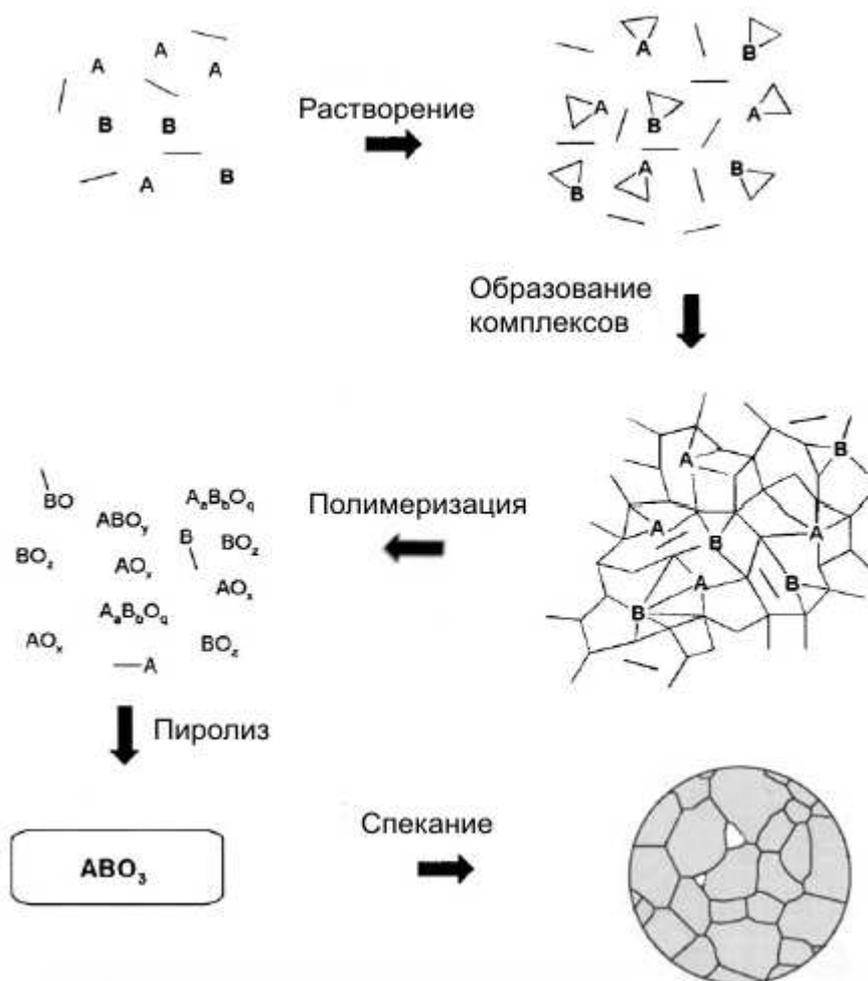
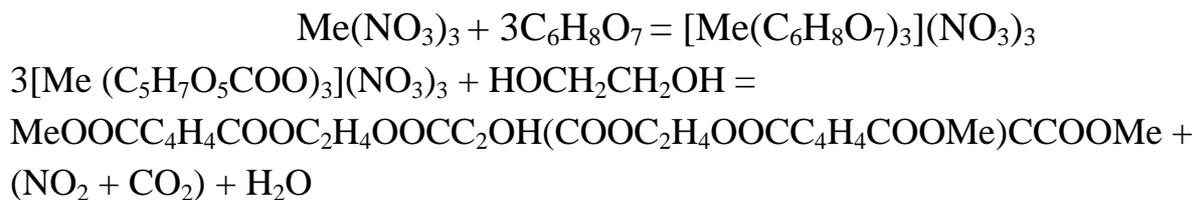


Рис. 19. Схема процесса получения керамики по методу Печини

Химизм процесса может быть представлен следующим образом. В результате реакции соли металла, чаще всего нитрата, с лимонной кислотой или другой многоосновной карбоновой кислотой образуется комплексное соединение металла. При добавлении этиленгликоля к полученному раствору в результате протекания реакции этерификации и восстановления нитрат иона образуется полимер –

густой прозрачный гель. Например, для ионов трехвалентного металла с координационным числом, равным 6:



При прокаливании геля окончательная потеря воды и разложение нитратов происходит в интервале температур от 100 до 600 °С. Распределение металлов остается равномерным и после выгорания органических составляющих полимера, благодаря чему достигается уменьшение диффузионной длины при спекании. Преимущество метода состоит также в низкой температуре, при которой образуются нанокристаллы, имеющие достаточно совершенную кристаллическую решетку.

Нанопорошки, синтезированные методом Печини, слабо агломерированы. Агломераты, образующиеся при прокаливании геля, характеризуются большим объемом пор, связанных, вероятно, с выделением большого количества газов при синтезе. Прокаленный порошок хорошо размалывается благодаря тому, что большая объемная доля пор препятствует его сильной агломерации. При измельчении порошка в шаровой мельнице течение 2 часов средний размер частиц достигает предельно низкого значения 0.5 мкм.

Основной проблемой золь-гель метода с точки зрения получения специальной керамики является то, что в результате процесса получают сильно агломерированные порошки, и получение из них беспористой керамики остается проблематичным. Большое значение при применении золь-гель метода синтеза порошков имеет значение правильный выбор прекурсоров.

2.4. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ СИНТЕЗ

Сущность метода состоит в использовании окислительно-восстановительных реакций, в которых в качестве источника тепла для локального разогрева исходных веществ и синтеза конечного продукта, происходящего в реакционной зоне, используется теплота

реакции. Преимущества метода заключаются в его простоте, низкой температуре синтеза, гомогенности исходной реакционной смеси. Гомогенность исходной смеси обеспечивается получением геля в качестве промежуточного продукта, в котором и инициируется самоподдерживающаяся реакция. Обычно в качестве окислителей используют нитраты металлов, нитрат или перхлорат аммония а в качестве восстановителей – органические лиганды, чаще всего – глицин, мочевины, поливинилацетат, этилендиаминтетрауксусную кислоту. При нагревании геля на первой стадии – между 80 и 200 °С, происходит испарение остатков влаги, содержащейся в геле. Пиролиз органических компонентов и их горение под действием окислителя инициируется при температурах от 200 до 540 °С. Температура окончания всех химических процессов зависит от природы восстановителя – она лежит в пределах от 900 °С до 1100 °С. Существенной особенностью метода является получение хорошо сформированной кристаллической фазы при температуре отжига ниже 1000 °С. Получаемые наночастицы представляют собой агломераты нанокристаллов с размерами от 150 до 500 нм, часто неправильной формы.

2.5. АЭРОЗОЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

Аэрозольный синтез или метод распыления растворов можно считать промежуточным между «мокрыми» и «сухими» методами синтеза. Схема метода приведена на рис. 20. Исходным веществом для распыления является раствор соли металла или смеси солей в подходящем растворителе, чаще всего, в воде. Раствор распыляется на капли, и капли потоком газа-носителя подаются в печь. Используют различные типы распылителей – впрыск под давлением, ультразвуковые, колебательные, дисковые, электростатические и т. п. При нагревании в печи сначала происходит испарение растворителя с образованием твердых частиц соли, а затем соль превращается в оксид (рис. 21). Вместо печи можно использовать также индуктивно связанную плазму. Аналогичным образом вместо раствора солей

можно использовать золи оксидов. В последнем случае процесс сводится к высушиванию золя и получения агломерата.

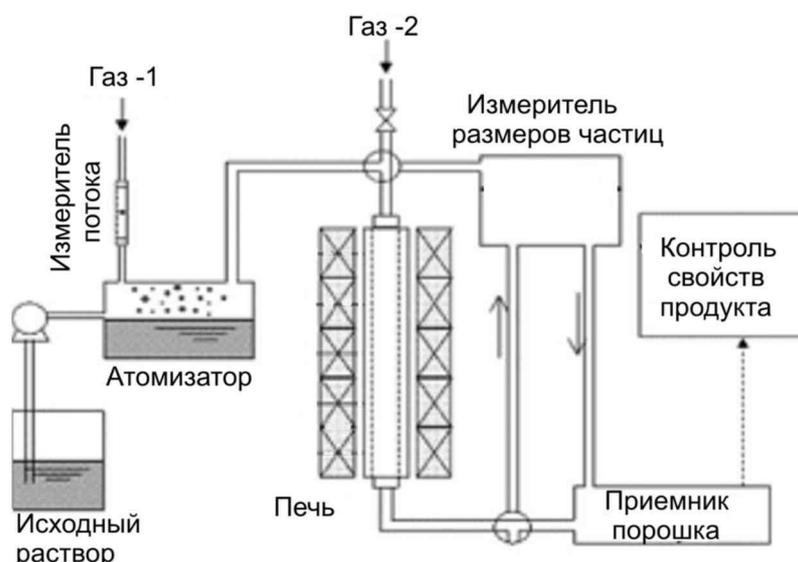


Рис. 20. Схема процесса получения порошков аэрозольным распылением

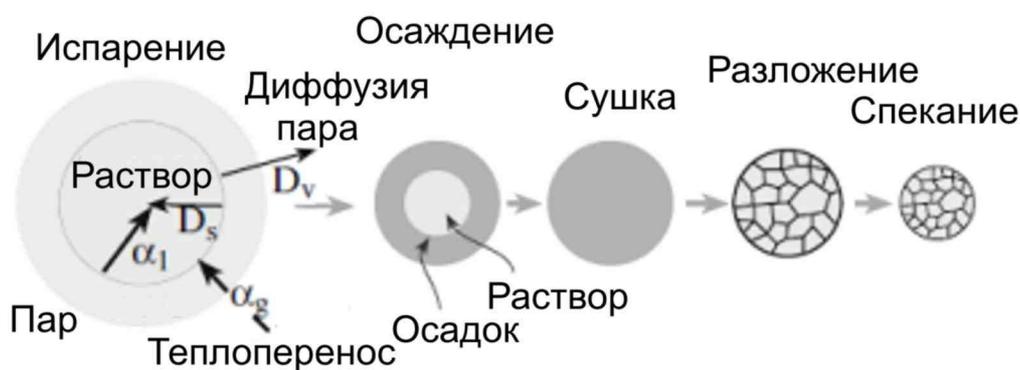


Рис. 21. Стадии процесса аэрозольного распыления

Средний размер частиц оксидов и их распределение по размерам зависит от размера капли раствора и концентрации соли в ней. Кроме того значение имеет скорость движения капель. В результате процесса получают частицы, форма которых близка к сферической, а размер лежит в пределах от десятков нанометров до единиц микрометров. Хотя метод успешно используется для синтеза множества оксидных материалов, тем не менее, трудно синтезировать

частицы малого размера из-за сильной агломерации частиц при высокой температуре в печи.

Для предотвращения агломерирования наночастиц используют добавки химически инертных солей к раствору. При испарении капли раствора выделяющаяся соль действует как высокотемпературный растворитель для наночастиц оксидов тяжелых металлов, соли которых разлагаются при высокой температуре. После охлаждения частицы оксида оказываются разделенными слоем соли. Неагломерированные наночастицы получают после промывания продукта водой до полного растворения инертной соли. Таким методом удастся получать частицы размером порядка 50 нм.

2.6. ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ

Схема метода лазерной абляции приведена на рис. 22. Для абляции материала мишени используется импульсный лазер с высокой энергией излучения. Лазерный луч фокусируется на поверхность мишени. Большое количество световой энергии взаимодействует с малым объемом материала и вызывает его испарение и ионизацию. Образующийся факел при расширении охлаждается, и компоненты факела взаимодействуют между собой с образованием твердых частиц.

Главным преимуществом метода является непосредственное образование наночастиц из материала мишени. Недостатком метода являются высокие затраты энергии – десятки кДж/г. Кроме того, из-за выброса жидкости из лазерного кратера в получаемом порошке наряду с наночастицами всегда имеется значительная доля крупных частиц. Так как образование наночастиц при лазерной абляции происходит в сильно неравновесных условиях, возможно образование частиц в наностабильных кристаллических модификациях.

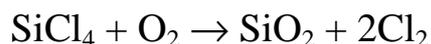


Рис. 22. Схема установки для лазерной абляции

При спекании порошков, полученных методом лазерной абляции, будет происходить дополнительная трудно контролируемая усадка, обусловленная фазовыми превращениями в наночастицах.

2.7. ПЛАМЕННЫЙ, ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ И ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ

Среди газофазных методов синтеза порошков для керамики методы прямого пиролиза занимают особое место. Суть метода плазменного пиролиза состоит в том, что газообразные вещества реагируют с компонентами пламени с образованием твердых наночастиц. Например, такие соединения как хлориды или нитраты реагируют с кислородом в пламени кислородно-водородной горелки с образованием оксидных наночастиц:

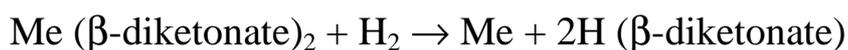
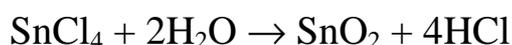
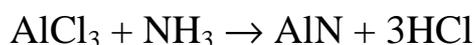
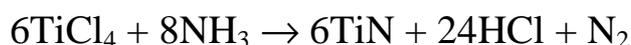


Обычно в пламени содержатся молекулы горючего газа и кислорода. Высокотемпературное пламя обеспечивает подвод энергии, необходимой для образования частиц. Пламенный пиролиз широко используется в промышленности для получения углеродной

сажи, наночастиц диоксида кремния, оксидов цинка и титана в количествах миллионы тонн в год. Реакцией разложения $AlCl_3$ в кислородно-водородном пламени можно получать наночастицы оксида алюминия размером от 10 до 200 нм. Реакцией окисления $Fe(CO)_5$ могут быть получены нанокристаллические частицы оксида железа (III) размером от 4 до 20 нм.

Важнейшим стадией процесса является смешивание газообразных реактивов. Процесс смешивания, подачи реактивов в ту или иную зону пламени играют существенную роль с точки зрения химизма процесса и, соответственно, роста наночастиц. Процесс роста частиц может состоять или из стадий реакции в газовой фазе с последующей конденсацией продукта реакции на поверхности наночастицы, или реакции разложения, протекающей непосредственно на поверхности наночастицы. Последний механизм более предпочтителен, так как обеспечивает более узкое распределение образующихся частиц по размерам. Столкновения между частицами в газовой фазе могут приводить к образованию агрегатов сложной формы. Частота столкновений между такими агрегатами выше, чем при столкновении сферических частиц той же массы. Опыт показывает, что электрическое поле, приложенное поперек направления распространения пламени, играет роль инструмента регулирования размеров наночастиц, совершенства их кристаллической структуры и даже степени агломерации порошка. Преимущество метода пламенного пиролиза состоит в его простоте и масштабируемости: простые оксиды высокой степени чистоты можно легко производить в промышленных масштабах. К недостаткам метода можно отнести возникновение сильно агломерированных образований, широкое распределение частиц по размерам, неоднородное распределение температуры в зоне пламени и, соответственно, широкое распределение температурно-временных режимов синтеза для отдельных частиц. Этим методом также трудно или совсем невозможно получение неоксидных частиц – карбидов, боридов, нитридов и т. п.

В других вариантах пиролиза в газовой фазе смесь газообразных реагентов подается в реакционную камеру, в которой химическая реакция между молекулами инициируется подводом энергии путем резистивного нагрева, возбуждения плазмой или светом лазера. Наиболее популярными газообразными реагентами являются хлориды, так как они реагируют со многими газами с образованием оксидов и неоксидов. Преимуществом хлоридов является высокое давление пара, низкая стоимость и доступность. Примеры подобных реакций:



Проточные трубчатые реакторы наиболее часто используются при любом способе подвода энергии. Тепловой нагрев в печи наиболее прост и применяется для получения наночастиц оксидов, неоксидов, полупроводников и металлов. Недостатком теплового варианта является сильная агломерация наночастиц, особенно при высокой загрузке реактора. Главным преимуществом лазерного возбуждения является возможность получения высокочистых продуктов, однако высокая стоимость и сложность оборудования препятствуют его широкому применению. Плазменное возбуждение позволяет получать нанопорошки тугоплавких соединений, однако получаемые при этом частицы характеризуются широким распределением по размерам.

2.8. ПРОЦЕСС ФОРМОВАНИЯ КЕРАМИКИ.

Перед спеканием керамики порошок должен быть консолидирован (уплотнен) для того, чтобы возникли устойчивые контакты между частицами, уменьшилась пористость системы и заготовка имела требуемые размер и форму. Основные методы консолидации приведены в таблице 4. Для того чтобы заготовка не

рассыпалась после формования при переносе ее в печь для спекания, в состав шихты вносят связующее, как правило, органической природы. Присутствие связующего облегчает также процесс формования. Основным требованием к связующему является возможность его безболезненного удаления из компактного образца на начальной стадии спекания без какого-либо отрицательного влияния на фазовый состав порошка. На стадии формования среда по своим свойствам похожа на жидкость — она обладает определенной текучестью. При этом частицы стремятся образовать непрерывную сетку с точками прямого контакта между ними. Эти точки контакта остаются неизменными, когда связующее улетает или выгорает и за счет сил Ван дер Вальса обеспечивают достаточное сцепление для того, чтобы противостоять малым напряжениям при спекании.

Таблица 4

Методы формования и вид заготовок, для которых они используются

Метод формования	Тип исходного материала	Вид заготовок
Одноосное прессование	Текучие гранулы	Заготовки малого размера и простой формы
Изостатическое прессование	Хрупкие гранулы	Малые и средние заготовки сложной формы
Раскатывание (каландрирование)	Пластичная масса, содержащая эластичный полимер	Тонкие пластины
Экструзия	Пластичная масса, использующая вязкий раствор полимера	Длинные заготовки постоянного сечения
Вибрация	Плотная грязеобразная масса, содержащая глину	Большие образцы простой формы

Окончание табл. 4

Литье под давлением	Органическое связующее, обеспечивающее течение горячей массы	Образцы сложной формы
Шликерное литье	Текучая взвесь (шликер)	Пустотелые образцы
Полосовое шликерное литье	Текучая взвесь	Тонкие пластины и листы
Шелкография	Паста	Тонкие слои на подложках

Выбор правильного связующего в каждом конкретном случае является результатом экспериментов. Полное удаление связующего при нагревании во многих случаях является критическим фактором, так как такие продукты его пиролиза, как углерод, могут действовать как восстановители, меняя состав керамики.

Наиболее часто консолидация выполняется с помощью прессования порошка. В большинстве случаев используется одноосное прессование при комнатной температуре (холодное прессование) или прессование при повышенной температуре (горячее прессование). Схема непрерывного процесса одноосного холодного прессования приведена на рис. 23. Связующее, которое обычно добавляют к порошку перед прессованием, вводится в количествах менее 10 %. В качестве материала, «разжижающего» порошок и облегчающего прессование часто используют воду в количестве до 4 %.

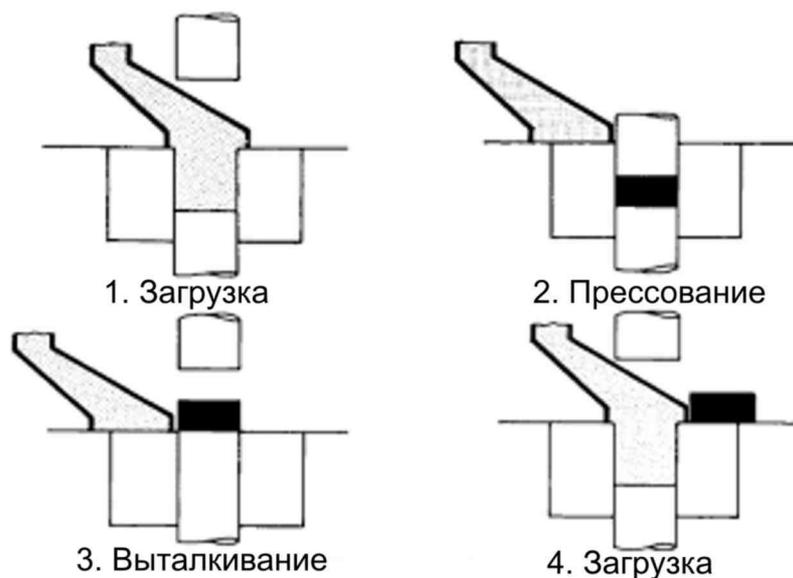


Рис. 23. Схема непрерывного процесса формования заготовок одноосным сухим прессованием

Для изготовления пресс-форм используют твердые материалы – сталь или композиты карбид вольфрама кобальт. Форма отверстия и поршня выбираются такими, чтобы заготовка имела заданные размеры для готового изделия с учетом усадки при спекании.

Одним из способов подготовки керамики к спеканию является шликерный метод. Этот метод хорошо освоен промышленностью и в течение многих последних лет не подвергался принципиальным изменениям. Сущность шликерного метода состоит во вводе жидкого теста в форму, размеры которой выбраны с учетом последующей усадки. Шликер – это смесь высокодисперсного порошка с водой, густота которой примерно соответствует густоте сметаны. Схематически процесс шликерного формования приведен на рис. 24. Суспензия порошка, которая обычно изготавливается на водной основе, помещается в пористую пластиковую форму. Для предотвращения затвердевания шликера используют добавки – дефлокулянты, которые разжижают шликер, поведение которого остается ньютоновским даже при концентрации сухого вещества до 40 об.%.

Капиллярное давление, возникающее за счет пористости формы, высушивает заготовку, удаляя жидкость из шликера. Низкая вязкость шликера и его ньютоновская природа способствуют получению

плотнейшей упаковки частиц при отливке образца в пористой пресс-форме. Неньютоновское поведение шликера наблюдается лишь в заключительной стадии процесса в пресс-форме, когда обезвоживание шликера становится заметным. Когда вся жидкость переходит из шликера в пластик, заготовка может быть вынута из формы. Основным преимуществом шликерного литья является возможность изготовления изделий сложной формы. Заготовка, полученная шликерным литьем, характеризуется высокой степенью однородности и отсутствием в ней механических напряжений.



Рис. 24. Схема шликерного литья

Недостатком шликерного метода является необходимость наличия большого числа форм и большого рабочего пространства при массовом производстве керамических изделий. Это связано с тем, что процесс капиллярной сушки длителен и может составлять от нескольких минут при изготовлении тонких деталей до нескольких часов при изготовлении толстых изделий.

Для ускорения процесса и повышения плотности заготовки применяют метод шликерного литья под давлением. В этом варианте метода форма изготавливается из дешевого материала с большим размером пор, так что капиллярным давлением можно пренебречь. Внешнее давление, прикладываемое к шликеру, (обычно порядка 4 МПа), ускоряет процесс фильтрации жидкости через поры большого

диаметра. Кроме того, высокое давление высушивает заготовку более эффективно, и она может быть отделена от формы непосредственно после прессования.

Важным преимуществом шликерного метода при изготовлении специальных керамик является возможность избежать стадии изостатического прессования – одной из наиболее технологически сложных и дорогостоящих стадий, не только холодного, но и горячего. Правильная подготовка шихты позволяет получать образцы керамики оптического качества при использовании метода одноосного горячего прессования.

3. СПЕКАНИЕ

Спекание – физико-химический процесс производства плотных материалов (консолидации) с помощью термической обработки порошков металлов или неметаллов. Спекание широко используется в промышленности для получения самых разных материалов, например:

- Получение металлических изделий методами спекания порошков (порошковая металлургия).
- Спеканием неметаллических порошков получают керамические изделия.
- Многие компоненты в полупроводниковой промышленности получают спеканием, к их числу относятся резисторы, конденсаторы, подложки и гнезда, сегнетоэлектрики и т. п.
- Композитные материалы на основе неорганических составляющих получают спеканием.

Ниже рассматриваются основные закономерности процесса спекания.

В зависимости от температуры процесс спекания может происходить по нескольким механизмам. Это иллюстрируется рис. 25.

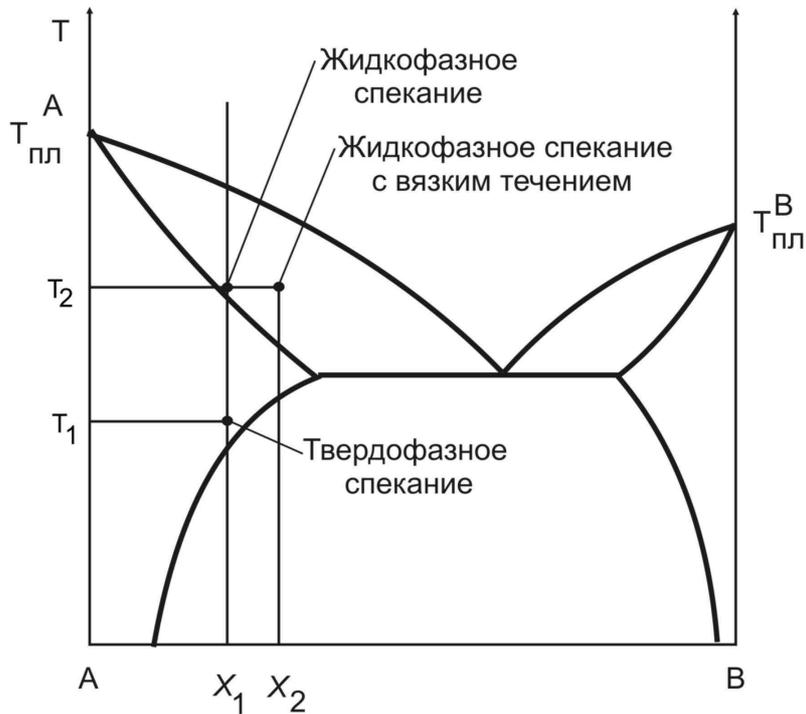


Рис. 25. Механизмы спекания

Если порошок сплава состава X_1 спекать при температуре T_1 , то спекание происходит в условиях существования одной твердой фазы данного состава. В этом случае спекание происходит в результате взаимодействия твердых частиц между собой. Такое спекание называют твердофазным. Если порошок того же состава спекать при температуре T_2 , то в равновесии при данной температуре находятся две фазы – много твердой фазы и немного жидкости. В этом случае спекание происходит с участием жидкой фазы: наблюдается перенос вещества от одного кристалла к другому через жидкую фазу. Такое спекание принято называть жидкофазным. По сравнению с твердофазным спеканием спекание жидкофазное позволяет легче управлять микроструктурой керамики, и оно более экономично с точки зрения стоимости процесса. Однако некоторые свойства керамики, например, механические при этом ухудшаются. Наоборот, во многих случаях свойства границ оказываются важными с точки зрения практического применения. Например, при производстве варисторов на основе оксида цинка электрические свойства керамики определяются строением границы между зернами. В этом случае

состав и количество жидкой фазы имеют большое значение. Наконец, если содержание жидкой фазы при спекании велико (состав X_2), то при температуре спекания возможно вязкое течение двухфазной системы.

Микроструктура керамики оказывается различной в зависимости от механизма спекания (рис. 26). При жидкостном механизме жидкая фаза обволакивает отдельные кристаллы основной кристаллической фазы. В результате керамика представляет собой двухфазную систему, в которой фаза, находившаяся в жидком состоянии при температуре спекания, занимает пространство между зёрнами.

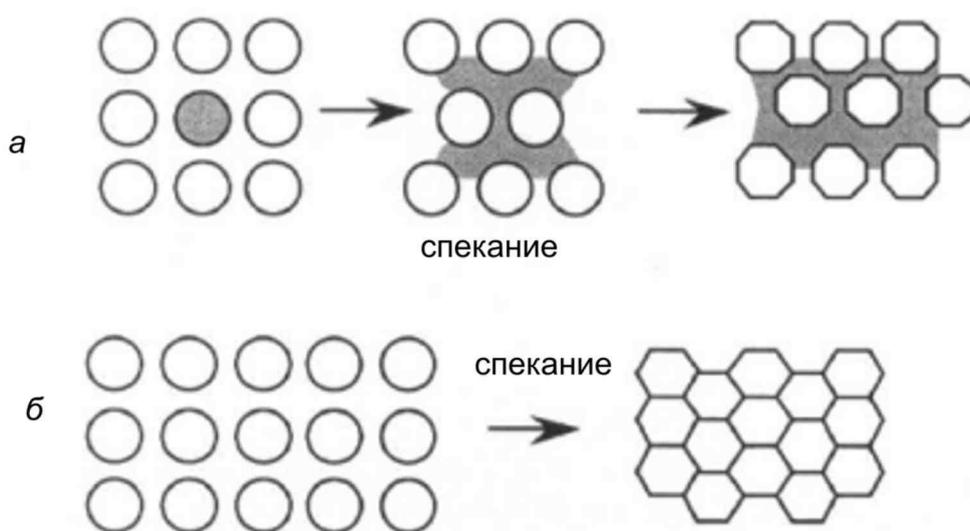


Рис. 26. Микроструктура керамики, образовавшейся при спекании по жидкофазному (а) и твердофазному (б) механизмам

При твердотельном механизме спекания отдельные зёрна спекаются за счет процессов исчезновения пор и роста зерен. Оба процесса сопровождаются изменением формы кристаллов – они стремятся принять форму многогранников, способных заполнить кристаллическим веществом весь объем образца.

При жидкостном спекании жидкая фаза облегчает процессы переноса вещества от зерна к зерну, так как скорость диффузии в жидкой фазе сравнительно высокая по сравнению с диффузией в твердой фазе. Для реализации данного механизма переноса твердая

фаза должна быть хотя бы в минимальной степени растворимой в жидкой фазе.

Свободная энергия при спекании изменяется за счет изменения суммарной площади поверхности всех зерен и за счет изменения удельной поверхностной энергии при замене границы раздела фаз твердое – газ на границу раздела фаз зерно – зерно. Изменение можно представить в виде двух слагаемых:

$$dG = \gamma dA + Ad\gamma$$

где A – площадь; γ – поверхностная энергия. Эти два слагаемых выражаются соответствующим образом в изменении микроструктуры керамики при спекании (рис. 27).

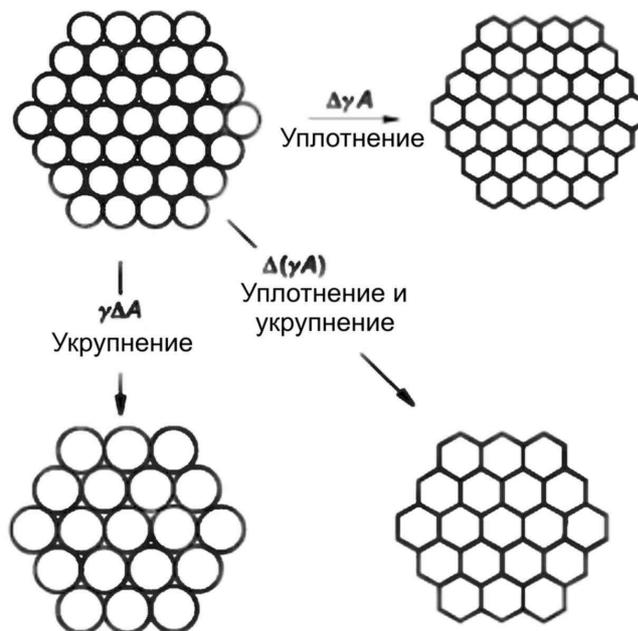


Рис. 27. Иллюстрация укрупнения и уплотнения при спекании керамики

В большинстве практически важных случаев при спекании керамики одновременно происходят оба процесса – укрупнение частиц, сопровождающее уменьшением общей площади поверхности зерен, и уплотнение, в результате которого граница раздела зерно – газ заменяется на границу раздела фаз зерно – зерно. Из самых общих соображений следует, что такая замена сопровождается уменьшением удельной поверхностной энергии.

3.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ГАЗ

Поскольку свойства атомов или молекул на поверхности частицы отличаются от свойств атомов внутри ее, химический потенциал фазы зависит от кривизны поверхности. Для описания этой зависимости рассмотрим процесс переноса материала с бесконечной плоской поверхности на твердую сферическую частицу радиуса R . Перенесем dn молекул с плоской поверхности в сферическую частицу. Изменение объема частицы при этом процессе может быть записано в виде (1).

$$dV = 4\pi R^2 dR = \Omega dn, \quad (1)$$

где Ω – объем молекулы.

Работа переноса одной частицы равна изменению химического потенциала, и она может быть записана в виде (2).

$$\Delta\mu = \mu_c - \mu_\infty = \gamma \frac{dA}{dn} \quad (2)$$

Изменение площади поверхности

$$dA = 4\pi(R + dR)^2 - 4\pi R^2 \approx 8\pi R dR \quad (3)$$

Изменение химического потенциала (2) можно, используя (3), выразить через изменение радиуса

$$\Delta\mu = \gamma 8\pi R dR \frac{\Omega}{dV} \quad (2')$$

Комбинируя (1) и (2') получаем для изменения химического потенциала выражение (3), известное как уравнение Юнга-Лапласа.

$$\Delta\mu = 2\gamma \frac{\Omega}{R} \quad (3)$$

Оно описывает избыток химического потенциала атома или молекулы на поверхности частицы с кривизной поверхности R по сравнению с атомом на плоской поверхности.

Уравнение Юнга-Лапласа можно распространить на поверхности с произвольной формой. Известно, что любая гладкая кривая поверхность может быть описана двумя главными радиусами

кривизны R_1 и R_2 . Соответственно, для избытка химического потенциала можно записать уравнение (4).

$$\Delta\mu = \gamma\Omega\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (4)$$

Для выпуклой поверхности кривизна положительна и химический потенциал атома на выпуклой поверхности больше, чем на плоскости. Следовательно, должен иметь место массоперенос с выпуклой поверхности на плоскую. Наоборот, если поверхность вогнутая, радиус кривизны отрицательный, химический потенциал атома на вогнутой поверхности меньше, чем на плоской, и должен иметь место массоперенос с плоской поверхности на вогнутую. Это означает, что неплоская поверхность любой формы неустойчива по сравнению с плоской поверхностью.

Такое различие отражается также на величине давления пара и величине растворимости твердого тела. Для случая, когда пар над твердой фазой подчиняется законам идеального газа, выражение для разности химического потенциала молекул или атомов в паре и в твердой фазе с плоской поверхностью может быть записано в виде (5).

$$\mu_v - \mu_\infty = -kT \ln P_\infty. \quad (5)$$

Аналогичная разность химических потенциалов для поверхности с кривизной:

$$\mu_v - \mu_c = -kT \ln P_c. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) мы получаем для разности химических потенциалов выражение (7).

$$\Delta\mu = \mu_c - \mu_\infty = kT \ln\left(\frac{P_c}{P_\infty}\right) \quad (7)$$

Комбинируя уравнение (7) с (4) и преобразовывая, получаем зависимость разности химических потенциалов молекулы или атома между положением на плоской поверхности и искривленной поверхности:

$$\ln\left(\frac{P_c}{P_\infty}\right) = \gamma\Omega \frac{R_1^{-1} + R_2^{-1}}{kT} \quad (8)$$

Для сферической частицы выражение упрощается в уравнение, которое известно как уравнение Кельвина.

$$\ln\left(\frac{P_c}{P_\infty}\right) = \frac{2\gamma\Omega}{kRT} \quad (9)$$

Уравнение Кельвина хорошо подтверждается экспериментально. Его физический смысл состоит в том, что давление пара над сферической частицей выше, чем над плоской поверхностью.

Рассуждая аналогичным образом, можно получить выражение для зависимости растворимости наночастицы S от радиуса ее кривизны. Это выражение известно как уравнение Гиббса-Томпсона.

$$\ln\left(\frac{S_c}{S_\infty}\right) = \gamma\Omega \frac{R_1^{-1} + R_2^{-1}}{kT} \quad (10)$$

Уравнение Гиббса-Томпсона имеет большое значение для описания таких явлений как созревание осадков, залечивание трещин в монокристаллах при их выращивании из растворов. Для примера на рис. 28 приведена экспериментально найденная зависимость растворимости кремнезема от кривизны поверхности. В соответствии с этой зависимостью растворимость вогнутой поверхности ниже, чем плоской. Поэтому в насыщенном относительно плоской поверхности растворе растворенное вещество будет осаждаться на вогнутой поверхности, увеличивая ее радиус кривизны. Аналогичным образом, вещество с выпуклой поверхности растворяется и осаждается на плоской поверхности.

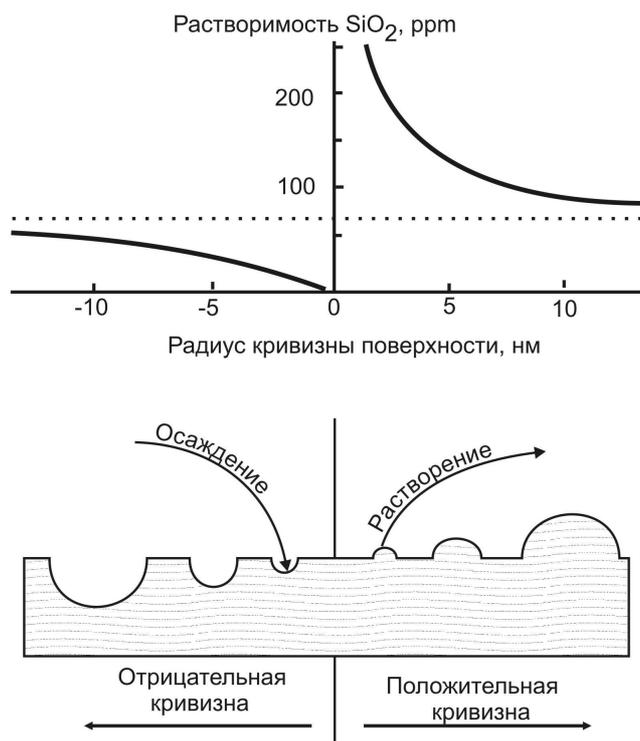


Рис. 28. Зависимость растворимости диоксида кремния в воде от радиуса кривизны и схема соответствующего массопереноса в неоднородной системе

Когда две частицы с различными радиусами $R_1 \gg R_2$ вводятся в растворитель, каждая частица будет стремиться находиться в равновесии с растворенным веществом. В соответствии с уравнением (10) растворимость маленьких частиц выше, чем растворимость больших. Раствор будет пересыщенным относительно растворимости крупной частицы и ненасыщен относительно растворимости маленькой частицы. В результате будет наблюдаться результирующий массоперенос от малых частиц к большим. Растворенное вещество будет осаждаться на поверхности большой частицы за счет растворения маленькой. Это явление называется Оствальдовским созреванием или переконденсацией. Оно может наблюдаться не только в случае растворения-осаждения, но и в случае испарения – конденсации, когда частицы способны обмениваться веществом через газовую фазу или твердотельных процессов. В последнем случае обмен веществом между частицами с разными радиусами кривизны происходит путем диффузии. Движущей силой

Оствальдовского созревания является разность химических потенциалов между молекулами, находящимися на поверхности с разной кривизной:

$$\Delta\mu = 2\gamma\Omega\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) \quad (11)$$

В зависимости от характера процесса спекания Оствальдовское созревание может быть полезным или вредным явлением. Оно может или сужать или расширять распределение частиц по размерам в зависимости от условий процесса спекания. Во многих случаях Оствальдовское созревание нежелательно. В процессах спекания керамики оно может привести к нежелательному росту зерна, ведущему к неоднородному материалу и ухудшению его механических свойств. Обычно одно большое зерно растет за счет уменьшения размеров окружающих его более мелких зерен.

В процессах синтеза прекурсоров для спекания керамики Оствальдовское созревание может играть полезную роль. С его помощью можно достичь более узкого распределения частиц по размерам за счет удаления мелких наночастиц. При этом немногие относительно крупные частицы растут за счет исчезновения множества мелких частиц. Например, при синтезе наночастиц в растворах после начальной стадии нуклеации и последующего роста наночастиц температуру раствора повышают, чтобы повысить растворимость осаждаемого материала и инициировать созревание. В результате для маленьких частиц концентрация вещества в растворителе становится меньше концентрации насыщенного раствора, и они растворяются. По мере растворения частиц их размер уменьшается, и они будут растворяться до полного растворения. С другой стороны, концентрация раствора выше, чем концентрация насыщенного раствора для крупных частиц, и они продолжают расти. Их рост остановится только тогда, когда растворятся все малые частицы и концентрация раствора станет равной концентрации насыщенного раствора для крупных наночастиц.

Последствия влияния кривизны поверхности на давление насыщенного пара над ней в случае твердого тела можно представить следующим образом (рис. 29). Так как давление пара определяет концентрацию вакансий в твердом теле, это означает, что концентрация вакансий в области твердого тела, прилегающей к выпуклой поверхности выше, чем в области, прилегающей к вогнутой поверхности. Таким образом, в системе будут происходить два процесса одновременно: (1) перенос вещества через газовую фазу от выпуклой поверхности к вогнутой и (2) перенос вакансий от вогнутой поверхности к выпуклой.

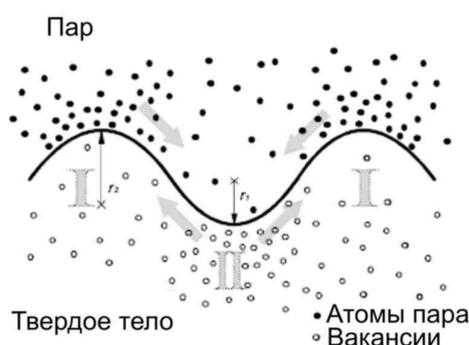


Рис. 29. Схема массопереноса в твердом теле с поверхностью сложной формы

Оба процесса соответствуют массопереносу, который заполняет веществом области с отрицательной кривизной за счет вещества, изымаемого с поверхности с положительной кривизной.

3.2. СПЕКАНИЕ И ФОРМА ЗЕРНА

В результате спекания частиц формируется межзеренная граница, на которой происходит смена направления кристаллографических осей зерен. Такая граница может быть охарактеризована величиной удельной поверхностной энергии γ_b . На границе зерен со второй фазой, например, с газовой формируется область, которую в условиях, близких к равновесным, можно представить следующим образом (рис. 30):

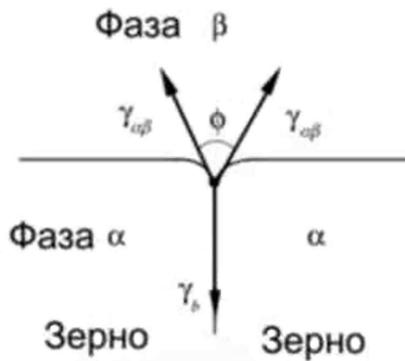


Рис. 30. Межзеренная область в контакте со второй фазой и соответствующие обозначения

Очевидно, для равновесной границы должно иметь место соотношение между значениями поверхностной энергии на границе кристалл-пар и кристалл-кристалл:

$$\gamma_b = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \frac{\phi}{2} \quad (12)$$

Угол ϕ называют диэдрическим. Его значение не зависит от давления газа, а только от соотношения между $\gamma_{\alpha\beta}$ и γ_b . Если фаза β – газовая фаза, то справедливо соотношение $\gamma_{\alpha\beta} > \gamma_b$ и диэдрический угол принимает значение больше 120° . Обычно $\gamma_{\alpha\beta}$ больше в 2–3 раза, чем γ_b , и диэдрический угол составляет около 150° . При этом нужно иметь в виду, что поверхностная энергия γ_b изменяется при изменении кристаллографической ориентации зерен друг относительно друга. В эксперименте это является причиной наличия разных значений диэдрического угла, которые можно обнаружить в керамике в начальный момент времени, когда пористость достаточно высока. Разброс углов имеет место в реальных образцах также из-за неравновесности системы. Поэтому для нахождения значения равновесного диэдрического угла необходимы многократные измерения углов, усреднение которых даст значение, близкое к диэдрическому углу в равновесном состоянии границы зерен.

Прежде чем приступить к описанию процесса спекания следует понять, к какому состоянию будет стремиться поликристаллический материал, состоявший первоначально из зерен, образовывавших

компакт с высоким содержанием пор. В результате исчезновения пор при спекании образуется поликристалл, в котором (а) поверхностная энергия границ зерен принимает минимальное для данного числа зерен значение и (б) зерна образуют плотную беспористую упаковку. Равновесным состоянием будет такое состояние, когда все зерна будут иметь одинаковую форму и размер. В двумерном пространстве этим требованиям удовлетворяют зерна, являющиеся правильными шестиугольниками.

В трехмерном пространстве простейшей моделью является мыльная пена, в которой реализуется плотная упаковка отдельных пузырей. Согласно теоретическим расчетам минимальная поверхностная энергия такой структуры достигается при числе вершин в соответствующем многограннике, равном 22.8. Таким образом, многогранника, который удовлетворял бы обоим упомянутым условиям, не существует. Ближайшие многогранники с числом вершин, близким к 22.8, это пентагональный додекаэдр и тетракайдекаэдр. Пентагональный додекаэдр состоит из 12 пятиугольников и имеет 20 вершин. Тетракайдекаэдр (усеченный октаэдр) состоит из шести квадратов и восьми шестиугольников и имеет 24 вершины. Он показан на рис. 31.

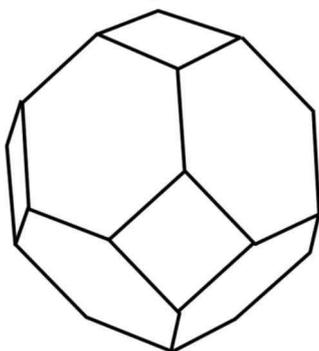


Рис. 31. Форма тетракайдекаэдра

Таким образом, можно утверждать, что не существует равновесной микроструктуры поликристаллического керамического образца. Термодинамически равновесным состоянием кристаллического вещества является только монокристалл. Реально, рассматривая срез керамического образца (шлиф), мы можем найти

множество многоугольников с разным числом сторон (рис. 32). Границы зерен часто искривлены, хотя существование вершин будет заметно и в этом случае.

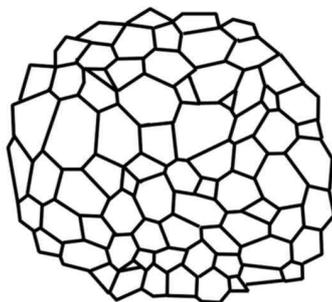


Рис. 32. Структура шлифа поликристаллического образца

Микроструктуры, подобные изображенной на рис. 32 и представляющие собой плоские упаковки, удовлетворяют закону Эйлера. Закон Эйлера определяет связь между числом вершин C , сторон E , многоугольников P и тел V , заполняющих пространство любой мерности. Уравнение связи:

$$C - E + P - V = 1. \quad (13)$$

Для двумерной структуры $C - E + P = 1$. Используя закон Эйлера, можно сделать определенные выводы о том, как должна выглядеть двумерная микроструктура керамики. В типичном случае в одной вершине сходятся три многоугольника. Поэтому

$$3C = \sum nP_n + E_b \quad (14)$$

где P_n – число многоугольников с числом сторон равно n , E_b – число углов на периферии образца, где на угол приходится два многоугольника. С другой стороны, каждое ребро образуется как результат встречи двух многоугольников, поэтому:

$$2E = \sum nP_n + E_b, \quad (15)$$

где E_b – число ребер на периферии образца. Подставляя (14) и (15) в (13), получим:

$$\sum (6-n)P_n - E_b = 6. \quad (16)$$

Любая микроструктура, типа приведенной на рис. 32, должна удовлетворять уравнению (16). Для микроструктуры с большим

числом многогранников это выражение может быть изменено. Пусть P – общее число многогранников, а p_n – доля многогранников с числом сторон, равным n . Уравнение (16) может быть переписано в виде:

$$\Sigma(6-n)p_n = (E_b + 6)/P. \quad (17)$$

Для микроструктуры с большим числом многоугольников можно пренебречь правой частью уравнения (17) и оно может быть записано в виде:

$$\Sigma(6-n)p_n = 0. \quad (17)$$

Или

$$4p_2 + 3p_3 + 2p_4 + 1p_5 \pm 0p_6 - 1p_7 - 2p_8 - \dots - (n-6)p_n = 0 \quad (18)$$

Уравнение (18) показывает, что среднее зерно в двумерной структуре является шестиугольником, и распределение многоугольников по числу вершин в плотной структуре керамики должно удовлетворять этому требованию. Это утверждение легко проверить экспериментально, рассматривая шлифы керамики. Для трехмерных структур могут быть получены аналогичные уравнения связи, однако их экспериментальная проверка трудна.

Образцы керамики, которые были получены по механизму жидкофазного спекания, представляют собой, как правило, двухфазные системы. Кроме того, в пористой керамике пар также образует с твердым компактом вторую фазу. Вторая фаза стремится занять область контакта зерен вблизи вершин. Когда такая структура близка к равновесию, значения контактных углов стремятся к величинам, задаваемым соотношением поверхностных энергий на границах раздела фаз. В зависимости от этого соотношения форма тройного пересечения в двумерной микроструктуре будет различной, как и значения диэдрических углов (рис. 33).

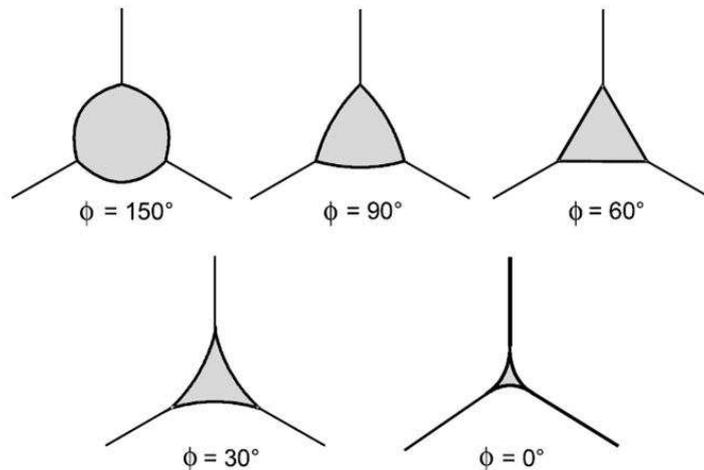


Рис. 33. Форма тройного контакта при разных значениях диэдрического угла

С уменьшением значения диэдрического угла площадь контакта между зернами уменьшается, а площадь контакта зерен со второй фазой – увеличивается. Также как и в однофазной системе, значения диэдрического угла определяются только природой взаимодействующих фаз и не зависят, например, от давления, прикладываемого к образцу во время процесса спекания. Для заданного значения диэдрического угла и заданной объемной доли второй фазы зерна при спекании стремятся принять форму, характеризующуюся минимумом свободной энергии. Зависимость свободной энергии зерен от объемной доли второй фазы и равновесного значения диэдрического угла была рассчитана теоретически для зерен, представляющих собой додекаэдры с ромбическими гранями. Результаты такого расчета приведены на рис. 34.

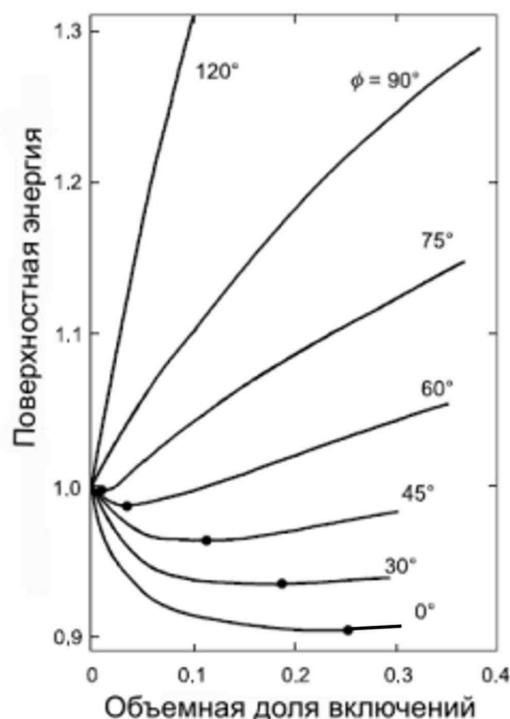


Рис. 34. Зависимость свободной энергии зерен от объемной доли включений второй фазы при различных значениях равновесного диэдрического угла

Точки на кривых (рис. 34) показывают положение минимума, а зависимости показывают, что для достижения минимальной межфазной поверхностной энергии двухфазной системы необходима вполне определенная объемная доля второй фазы, если диэдрический угол менее 90° . В то же время, если диэдрический угол больше 90° , добавление второй фазы всегда ведет к росту свободной энергии.

Если объемная доля второй фазы не равна той, которой отвечает минимум поверхностной энергии системы при данном значении диэдрического угла, появляется движущая сила процесса изменения формы зерен в направлении минимума свободной энергии. Эта движущая сила может быть выражена как эффективное давление в направлении изменения формы с минимальной поверхностной энергией. В случае если вторая фаза является паром (или газом), давление спекания равно эффективному давлению, аналогичному капиллярному давлению. Величина эффективного давления может быть записана в виде:

$$P_{eff} = -\frac{(1-f_m)^2}{V_g} \left(\frac{\partial E}{\partial f_m} \right)_{V_g}, \quad (19)$$

где f_m – объемная доля фазы; V_g – объем зерна;
 $\left(\frac{\partial E}{\partial f_m} \right)_{V_g}$ – наклон кривой на рис. 34.

Важно, что согласно уравнению (19) давление спекания обратно пропорционально объему зерна или кубу его радиуса.

3.3. ДВУХЧАСТИЧНАЯ МОДЕЛЬ СПЕКАНИЯ

При спекании, прежде всего, происходит формирование контактов между частицами, которые первоначально были изолированы друг от друга. Процесс спекания может быть охарактеризован зависимостью от времени относительной плотности образца, принимая за 100 % плотность соответствующего монокристалла или беспористого поликристаллического образца. В этом процессе можно выделить три стадии (рис. 35). На начальной стадии между частицами образуется горловина. Ее образование происходит сравнительно быстро по сравнению с другими стадиями, поскольку область контакта между двумя частицами обладает нулевым радиусом кривизны и, в соответствии с уравнением Юнга-Лапласа, бесконечным избытком химического потенциала по сравнению с плоской поверхностью. После образования горловин между частицами образуется пористая структура. Поры соединены между собой и такие структуры принято называть структурами с открытой пористостью. В ходе дальнейшего спекания и зарастания горловины пористость образца будет уменьшаться и на заключительной стадии спекания поры будут изолированы друг от друга.

Наиболее просто процесс спекания может быть описан на примере спекания двух сферических частиц. Для частиц сложной формы спекание не может быть описано с помощью простых соотношений, хотя физико-химическое содержание процесса не зависит от формы и размера взаимодействующих частиц. На рис. 36

приведена геометрическая модель спекания двух частиц и соответствующие обозначения для ее описания.

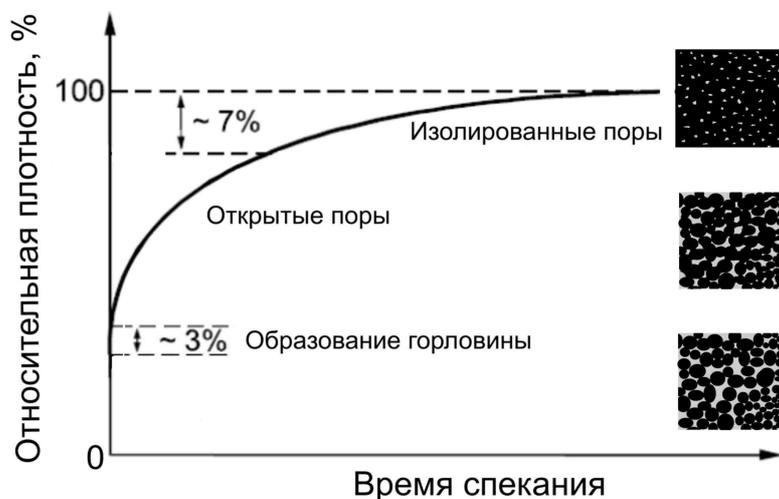


Рис. 35. Стадии спекания

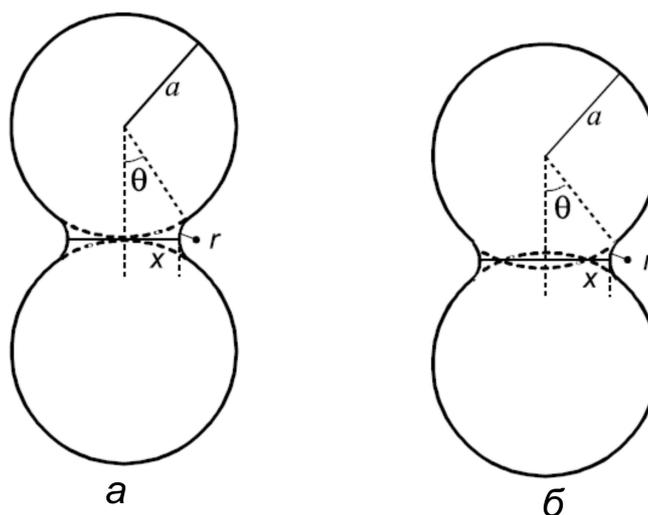


Рис. 36. Геометрическая схема спекания двух сферических частиц; *а* – спекание без усадки, *б* – спекание с усадкой

Возможны два крайних случая спекания двух частиц – без усадки и с усадкой. При спекании без усадки расстояние между центрами частиц не изменяется, а происходит лишь зарастание горловины. Если спекание частиц идет с усадкой, размер горловины увеличивается со временем за счет переноса вещества из объема частиц, при этом расстояние между центрами частиц уменьшается.

Если диэдрический угол равен 180° , радиус кривизны горловины при спекании без усадки может быть найден из соотношения $(a+r)^2 = a^2 + x^2$, откуда

$$r \approx \frac{x^2}{2a}$$

Площадь поверхности в области горловины:

$$A \approx 2\pi x 2r = \frac{2\pi x^3}{a} \quad (20)$$

Объем горловины:

$$V = \int A dx = \frac{\pi x^4}{2a} \quad (21)$$

В случае роста горловины, сопровождающегося усадкой частиц, соответствующее значение радиуса кривизны поверхности в области горловины может быть найдено из соотношения:

$$r \approx \frac{x^2}{4a} \quad (22)$$

Ее объем равен:

$$V \approx \left(\pi x^2 2r \right) / 2 = \frac{\pi x^4}{4a} \quad (23)$$

Он составляет $1/2$ от величины объема горловины того же размера в отсутствии усадки.

Если диэдрический угол отличен от 180° , то при выполнении условия $x/a \ll 1$ радиус горловины равен:

$$r = \frac{x^2}{2a \left[1 - \left(\frac{x}{a} \right) \sin \frac{\phi}{2} - \cos \frac{\phi}{2} \right]} \approx \frac{x^2}{2a \left(1 - \cos \frac{\phi}{2} \right)} \quad (24)$$

Эффективное давление спекания как движущая сила процесса может быть выражено в виде:

$$\Delta P = P_a - P_r = \gamma_s \left(\frac{2}{a} + \frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \quad (25)$$

В начальный момент времени $a \gg x \gg r$ и тогда

$$\Delta P \approx \frac{\gamma}{r} \quad (26)$$

Второй фактор, определяющий движущую силу спекания, это изменение концентрации вакансий в поверхностной области в зависимости от давления пара, которое равно:

$$\Delta C_v = C_{v,\infty} \frac{V_m' \gamma_s}{RT r}, \quad (27)$$

где V_m' – мольный объем вакансий; $C_{v,\infty}$ – равновесная концентрация вакансий в образце с плоской поверхностью.

Наконец, давление пара над горловиной меньше, чем давление пара над поверхностью частицы на величину

$$\Delta p = p_\infty \frac{V_m \gamma_s}{RT r}. \quad (28)$$

Все три фактора – эффективное давление спекания, разность концентраций вакансий и разность давлений насыщенного пара определяют одно и то же направление переноса вещества при спекании – в направлении от частицы к горловине. Возможные пути переноса вещества показаны на рис. 37. Перечислим эти пути.

- Объемная диффузия, т. е. диффузия по зерну, характеристикой которой является коэффициент диффузии при температуре спекания – D_l .
- Диффузия по границе зерен характеризуется коэффициентом поверхностной диффузии по границе раздела двух зерен – D_b .
- Поверхностная диффузия по границе раздела твердое тело – газ, которая характеризуется коэффициентом диффузии – D_s .
- Массоперенос через газовую фазу, характеристиками которой являются коэффициент диффузии молекул в паре – D_g или разностью давлений насыщенного пара ΔP .

- Вязкое течение зерен может быть существенно при приложении образцу внешнего давления, особенно при повышенной температуре. При обычных условиях спекания капиллярные силы недостаточно велики для пластической деформации материала. Характеристикой этого процесса является вязкость материала - η .

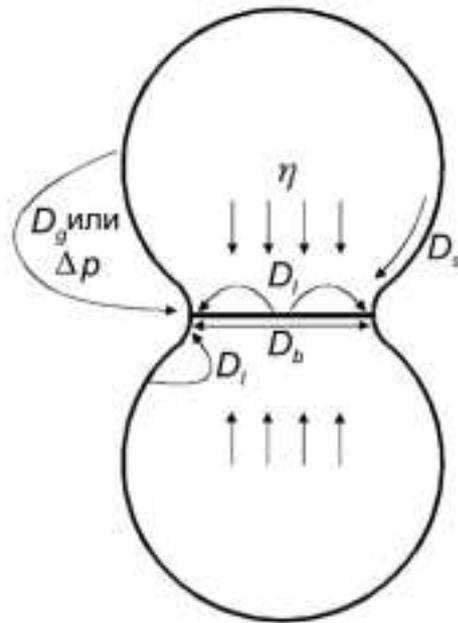


Рис. 37. Возможные механизмы массопереноса к горловине при спекании

Наиболее существенный вклад в процесс спекания вносит диффузия. Внутри зерна движущей силой диффузии является разность концентрации вакансий. Движение атомов может рассматриваться как результат двух процессов – движения вакансий под действием градиента концентрации вакансий и движения атомов под действием градиента химического потенциала. Выражение для потока вакансий можно записать в виде:

$$J_{vac} = -D_v \nabla C_v = -\frac{D_v C_{v,\infty} V'_m}{RT} (\Delta P) \frac{1}{L}, \quad (29)$$

где L – длина диффузии. Поток атомов под действием градиента химического потенциала описывается уравнением:

$$J_{atom} = -C_a B_a \nabla(\mu_a - \mu_v), \quad (30)$$

где C_a – концентрация атомов в единице объема; B_a – подвижность атомов; μ_a – химический потенциал атомов; μ_v – химический потенциал вакансий. Уравнение (30) справедливо при условии, что подвижность атомов не зависит от положения атома в кристалле, в частности не зависит от концентрации вакансий. Диффузия вакансий является сложным процессом. Например, если образование и аннигиляция вакансий происходят с высокой скоростью, то их равновесная концентрация будет поддерживаться не за счет диффузии, а за счет образования и аннигиляции. В этой ситуации диффузия вакансий не имеет значения. Тогда диффузия атомов происходит как результат разности напряжений, вызванных эффективным давлением спекания, и уравнение (30) можно записать в виде:

$$J_{atom} = -C_a B_a \nabla \mu_a = -C_a \frac{D_a}{RT} \nabla \sigma V_m = -\frac{D_a}{RT} \nabla \sigma = -\frac{D_a}{RT} (\Delta P) \frac{1}{L}, \quad (31)$$

где D_a – коэффициент диффузии атомов и σ – напряжение. Уравнение (31) эквивалентно уравнению (29).

Таким образом, для описания процесса диффузии можно использовать или уравнение (31) или (29). Тем не менее, концепция диффузии атомов по градиенту химического потенциала более приемлема. Описание диффузии как движения вакансий может приводить к ошибочным результатам описания кинетики спекания кристаллов, содержащих гетеровалентные примеси. Например, введение гетеровалентной примеси изменяет равновесную концентрацию вакансий. Однако это изменение одинаково во всех областях образца, если примесь распределена равномерно по кристаллу. С другой стороны увеличение концентрации вакансий приводит к росту подвижности атомов. Это может служить объяснением того, почему изменяется кинетика спекания при легировании кристаллов гетеровалентными примесями. Таким образом, спекание путем диффузии лучше объяснять как перенос

вещества по градиенту химического потенциала атомов, а не по градиенту концентрации вакансий.

3.4. КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ СПЕКАНИЯ

Одним из приближений при описании кинетики является спекание частиц в квазистационарных условиях. Это означает, например, постоянное значение градиента химического потенциала как движущей силы диффузии. На атомы действует постоянная сила капиллярного давления. Другое приближение заключается в том, что давление на границе зерен распределено таким образом, что атомы движутся по поверхности в направлении горловины. Физически это означает, что хотя вещество уходит с поверхности зерна, новых пор при этом не образуется.

Кинетика спекания в рамках двухчастичной модели существенно зависит от характера распределения капиллярного давления. Так как его точное распределение неизвестно и зависит от времени спекания, то все вычисления имеют смысл с точностью до постоянных множителей. В начальный момент времени размер горловины много меньше размера частиц, $x/a < \sim 0.2$ и угол между центром горловины и поверхностью горловины $\theta \ll 1$. По мере спекания материал накапливается в области горловины и форма поверхности частицы вблизи горловины отклоняется от сферической. В результате движущая сила спекания уменьшается.

3.4.1. Диффузия по границе зерен

Диффузия вдоль границы частиц к горловине происходит под действием сжимающих напряжений, действующих на две контактирующие частицы. Приближенно можно принять, что градиент напряжений направлен вдоль границы зерен. При этом механизме вещество переносится из центра контакта в область горловины по межзеренной границе, и центры частиц сближаются, т. е. в результате удаления вещества из центра происходит усадка. Кинетика роста горловины и усадки может быть приближенно

описана следующим образом. Изменение объема горловины можно записать как:

$$\frac{dV}{dt} = JAV_m \quad (32)$$

Из геометрических соотношений на рис. 36, б уравнение можно переписать в виде:

$$\frac{\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = \frac{D_l}{RT} \nabla \sigma AV_m \approx \frac{D_l}{RT} \left(\frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{x} \right) \frac{\pi x^3}{a} V_m \quad (33)$$

Решение уравнения (33)

$$x^4 = \left(\frac{16D_l \gamma_s V_m a}{RT a^3} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (34)$$

Зависимость усадки от времени описывается следующим уравнением:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{r}{a} = \frac{x^2}{4a^2} = \left(\frac{D_l \gamma_s V_m}{RT a^3} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (35)$$

Вещество может также переноситься диффузией атомов по свободной поверхности зерен вне области контакта между зернами. Однако этот перенос практически не сопровождается усадкой. Возможна, однако, ситуация, когда перенос вещества происходит по границам зерен аналогично поверхностной диффузии.

В этом случае рост горловины можно описать дифференциальным уравнением:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = \frac{D_b}{RT} \frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{x} 2\pi x \delta_b V_m \quad (36)$$

Решение этого уравнения:

$$x^6 = \frac{48D_b \delta_b \gamma_s V_m a^2}{RT} t \quad (37)$$

Соответственно, зависимость усадки от времени описывается уравнением:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{r}{a} = \left(\frac{3D_b \delta_b \gamma_s V_m}{4RT a^4} \right)^{1/3} t^{1/3}, \quad (38)$$

где D_b – коэффициент диффузии вдоль границ зерен и δ_b – толщина слоя вблизи границы, по которому проходит процесс диффузии. Уравнение (38) следует применять с осторожностью, так как при его выводе не учитывался механизм перераспределения вещества вблизи горловины. Если процесс перераспределения вещества медленный, форма горловины не обязательно будет соответствовать той, которая изображена на рис. 36, и уравнение (38) будет неприменимо для описания усадки в данном случае.

3.4.2. Вязкое течение зерен

Механизм вязкого течения зерен возможен тогда, когда приложенное давление вызывает взаимопроникновение зерен. Это возможно при спекании при приложенном внешнем давлении. Вязкое течение может иметь также значение в самый начальный момент времени спекания при обычном давлении, когда площадь контакта частиц мала, мал также радиус кривизны горловины и соответствующая величина капиллярного давления столь велика, что вызывает вязкое течение частиц друг относительно друга. Кинетика спекания может быть описана только, если частицы рассматриваются как Ньютоновские жидкости, т. е. скорость течения пропорциональна приложенному напряжению. Уравнение вязкого течения Ньютоновской жидкости может быть записано в виде:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\eta} \Delta\sigma = \frac{1}{\eta} \frac{\gamma_s}{r}, \quad (39)$$

где η – вязкость материала и h – глубина проникновения одной частицы в другую, которая согласно рис. 36 примерно равна радиусу горловины r .

Уравнение (39) можно переписать в виде:

$$dh = \frac{1}{\eta} \frac{h}{r} \gamma_s dt \approx \frac{1}{\eta} \gamma_s dt \quad (40)$$

Откуда

$$h \approx \frac{x^2}{4a} = \frac{\gamma_s t}{\eta} \quad (41)$$

и

$$x^2 = \frac{4\gamma_s a}{\eta} t \quad (42)$$

Для усадки при спекании, сопряженном с вязким течением материала будет справедливо уравнение

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{h}{a} \approx \frac{\gamma_s}{\eta a} t \quad (43)$$

3.4.3. Поверхностная диффузия

Очень часто скорость диффузионного переноса путем прыжков атомов по поверхности достаточно высока. В этом случае движущей силой процесса является различие в кривизне поверхности частицы и горловины и возникающее вследствие этого капиллярное давление. Можно принять, что величина давления относится к расстоянию равному радиусу кривизны горловины. Это означает, что за пределами горловины движущая сила процесса равна нулю. Можно считать, что перенос материала по поверхности не вызывает усадки частиц. При выполнении указанного приближения для роста горловины справедливо соотношение:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = JAV_m = \frac{D_s}{RT} \frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{r} (2\pi x 2\delta_s) V_m \quad (43)$$

Решение этого уравнения

$$x^7 = \frac{56D_s \delta_s \gamma_s V_m a^3}{RT} t \quad (44)$$

Если источником материала в конечном счете является поверхность материала, тогда при спекании не будет наблюдаться усадки, даже если горловина растет за счет диффузии атомов по объему кристаллической решетки. В этом случае для скорости роста горловины можно записать:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2\pi x^3}{a} \frac{dx}{dt} = \frac{D_l}{RT} \nabla \sigma AV_m \approx \frac{D_l}{RT} \left(\frac{\gamma_s}{r} \frac{1}{r} \right) 2\pi \frac{x^3}{a} V_m \quad (45)$$

Решение уравнения:

$$x^5 = \frac{20D_l \gamma_s V_m a^2}{RT} t \quad (46)$$

3.4.4. Испарение и конденсация

В данном механизме роста горловины атомы испаряются с поверхности частицы и конденсируются в области горловины. Движущей силой процесса является разность давлений пара над поверхностью частицы с малой положительной кривизной и поверхностью горловины с большой отрицательной кривизной, которая описывается уравнением (9). Возможны два предельных случая испарения и конденсации. Если характерное расстояние между областями испарения и конденсации меньше, чем длина свободного пробега атомов в газовой фазе, механизм испарения и конденсации может быть ответственным за рост зерна при достаточно высоком значении давления насыщенного пара. Если же данное характерное расстояние много больше, чем длина свободного пробега, лимитирующей стадией может оказаться процесс диффузии газа из области испарения в область конденсации. Длина свободного пробега обратно пропорциональна общему давлению газа $\lambda \propto (\sqrt{2\pi n} d^2)^{-1}$, где n – концентрация газа, выраженная как число молекул в единице объема, и d – диаметр молекул. В обычных условиях эксперимента, если перенос вещества через газовую фазу имеет место, наблюдается также осаждение вещества на стенках печи. Появление такого осадка служит доказательством, что для данного процесса испарение и конденсация вносят вклад в общую скорость процесса спекания. Скорость роста горловины путем конденсации может быть найдена из уравнения адсорбции Лэнгмюра. В соответствии с уравнением Лэнгмюра, масса вещества, осаждающегося из газовой фазы на единице поверхности, равна

$$m = \alpha \Delta p \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (47)$$

где α – коэффициент прилипания (конденсации) и M – молярная масса газа. Если конденсация происходит необратимо, коэффициент

конденсации равен 1. Для скорости роста горловины при конденсации можно записать

$$\frac{dx}{dt} = \frac{m}{\rho} = \left(p_{\infty} \frac{\gamma_s V_m}{r RT} \right) \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} / d, \quad (48)$$

где ρ – плотность материала. Решение уравнения (48):

$$x^3 = \sqrt{\frac{18}{\pi}} \frac{p_{\infty} \gamma_s}{\rho^2} \left(\frac{M}{RT} \right)^{3/2} \alpha t \quad (49)$$

Если скорость диффузии газа меньше, чем скорость испарения и конденсации, скорость роста горловины можно найти, рассматривая процесс диффузии газа из области испарения на поверхности частицы к горловине. Градиент концентрации пара имеет место в том же пространственном масштабе, что и в случае диффузии по поверхности. Поэтому выражение для скорости роста горловины может быть записано в виде:

$$A \frac{dx}{dt} = AD_g \nabla C V_m = AD_g \frac{\nabla p}{RT} V_m \approx AD_g \frac{\Delta P}{RT r} V_m \quad (50)$$

Или

$$\frac{dx}{dt} = D_g \frac{V_m}{(RT)^2} \frac{\gamma_s}{r^2} p_{\infty} V_m \quad (51)$$

Решение уравнения (51):

$$x^5 = 20 p_{\infty} D_g \gamma_s \left(\frac{V_m}{RT} \right)^2 a^2 t \quad (52)$$

Согласно кинетической теории газов коэффициент диффузии газа равен

$$D_g = \frac{\lambda}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (53)$$

Отсюда следует, что коэффициент диффузии, а значит и скорость роста горловины путем переноса через газовую фазу уменьшается с ростом давления.

Как уже указывалось выше, движущая сила спекания возникает из трех независимых эффектов – капиллярного давления, вызванного

различием в кривизне поверхностей, градиента концентрации вакансий и градиента давления пара. Эти три эффекта действуют одновременно в процессе спекания. В эксперименте, как правило, доминирует один или другой механизм спекания в зависимости от начального состояния частиц и условий спекания.

В общем виде кинетическое уравнение спекания можно записать в виде

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = F(T)a^{m-n}t \quad (54)$$

Показатели степени m и n в уравнении (54) определяются механизмом роста горловины. Их значения для наиболее распространенных механизмов диффузии приведены в таблице 5.

Таблица 5

Значения показателей степени в уравнении (54)

Механизм переноса	n	m
Поверхностная диффузия от границ зерен к горловине	4	1
Диффузия по границе зерен	6	2
Диффузия по поверхности частиц	7	3
Диффузия по объему частиц	5	2

Очевидно, что проводя, например, электронно-микроскопические наблюдения за ходом спекания можно найти соответствующую зависимость x/a от времени и определить доминирующий механизм спекания.

В рамках основного кинетического уравнения спекания легко объяснить, например, правило Геринга, о котором упоминалось выше. Если при изменении размеров исходных частиц механизм спекания не изменяется, то достижению состояния одинаковой плотности соответствует примерно одинаковое значение x/a . Из уравнения (54) следует, что соответствующее отношение времен будет равно

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-m}$$

Влияние температуры на процесс спекания может быть определено, анализируя соответствующие уравнения скорости спекания при разных механизмах переноса вещества к горловине. Спекание относится к термически активированным процессам, так как оно связано с такими свойствами как диффузия и вязкость, которые зависят от температуры экспоненциально. В самом общем виде можно ожидать, что для времени достижения одинаковой плотности будет иметь линейная зависимость $\ln t$ от $1/T$. Это приближение выполняется не всегда. Анализируя температурные зависимости параметров, входящих в выведенные выше уравнения, можно более точно определить ожидаемую для конкретного механизма спекания температурную зависимость.

При спекании на частицы действует капиллярное давление. Если к образцу приложено внешнее давление, оно всегда способствует повышению скорости спекания. Однако его конкретное влияние зависит от распределения напряжений, относительно плотности образца и геометрии частиц.

3.5. КИНЕТИКА СРЕДНЕЙ СТАДИИ СПЕКАНИЯ

Когда размер горловины становится сравнимым с размером зерна, границы между зернами становятся плоскими, и в образце образуются каналы пор (рис. 38).



Рис. 38. Каналы пор, образующиеся на средней стадии спекания

На рис. 38 для примера приведено тетракаидодекаэдрическое зерно с цилиндрическими порами вдоль ребер. На данной стадии

спекание материала происходит за счет усадки в радиальном направлении. В таком приближении можно описать кинетику спекания следующим образом. Поток атомов направлен вдоль пор, как это показано стрелками на рис. 38. Соответствующее дифференциальное уравнение для потока вдоль оси пор на единицу длины можно записать в виде:

$$J_{atom} = -\frac{D}{RT} \frac{d\sigma}{dx} \quad (55)$$

Его решение:

$$J_{atom} = 4\pi \frac{D}{RT} \Delta\sigma \quad (56)$$

Для переноса вещества вдоль пор могут быть задействованы два механизма из рассматривавшихся ранее: диффузия по решетке и диффузия по границе зерен.

Для процесса диффузии по решетке объем пор уменьшается со скоростью

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{14}{2} 2rJ_{atom}V_m = -14r4\pi \frac{D_l}{RT} \frac{\gamma_s}{r} V_m \quad (56)$$

Вместо изменения объема пор в уравнении (56) можно использовать изменение плотности, которое легко измерить экспериментально:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{dV_p}{dt} / 8\sqrt{2}l^3, \quad (57)$$

где l – средняя длина пор. Решение уравнения:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{7\pi D_l \gamma_s V_m}{\sqrt{2}l^3 RT} = \frac{336D_l \gamma_s V_m}{RTG^3}, \quad (58)$$

где G – размер зерна, который связан с длиной пор соотношением:

$$\frac{\pi}{6} G^3 = 8\sqrt{2}l^3 \quad (59)$$

Уравнение (58) может быть проинтегрировано только при условии, что размер зерна в процессе спекания остается неизменным, хотя в действительности в большинстве экспериментов в процессе спекания имеет место рост зерна.

Аналогичным образом может быть получено выражение для кинетики спекания, когда самым быстрым процессом переноса вещества является диффузия по межзеренной границе:

$$\frac{dV_p}{dt} = -\frac{14}{2} 4\pi \frac{D_b}{RT} \frac{\gamma_s}{r} \delta_b V_m; \quad (60)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{dV_p}{dt} / 8\sqrt{2}l^3 = 28\pi \frac{D_b \delta_b \gamma_s V_m}{RT} \frac{1}{8\sqrt{2}l^3} \frac{1}{\sqrt{P_v}} \sqrt{\frac{12\pi}{8\sqrt{2}l^2}}; \quad (61)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = 854 \frac{D_b \delta_b \gamma_s V_m}{RTG^4} \left(\frac{1}{P_v} \right)^{1/2}, \quad (62)$$

где P_v – пористость образца, т. е. отношение объема пор к объему образца.

3.6. КИНЕТИКА ФИНАЛЬНОЙ СТАДИИ СПЕКАНИЯ

После зарастания капиллярных пор, остающиеся поры становятся изолированными. Если диэдрический угол достаточно велик, а как указывалось выше, он обычно больше 120° , остаточные поры концентрируются в области контакта вершин зерен. Для тетракаидодекаэдрического зерна структура пор показана на рис. 39. В данном случае диффузия атомов происходит из сферической области некоторого размера r_2 , окружающей пору. Поток атомов пересекающих поверхность сферы радиусом r равен постоянной величине

$$J = -4\pi r^2 \frac{D_l}{RT} \frac{d\sigma}{dr} \quad (63)$$

Интегрируя это уравнение в пределах от r_2 до r_1 , получаем

$$J = 4\pi \frac{D_l}{RT} \Delta\sigma \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad (64)$$

При условии $r_1 \ll r_2$ для изменения плотности со временем спекания получаем уравнение:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{24}{4} J V_m / \frac{1}{6} \pi G^3 = \frac{288 D_l \gamma_s V_m}{RTG^3} \quad (65)$$

Уравнение (65) показывает, что скорость уплотнения обратно пропорциональна кубу размера зерна. Это тот же самый результат, что и зависимость роста горловины и усадки образца в начальной стадии спекания.

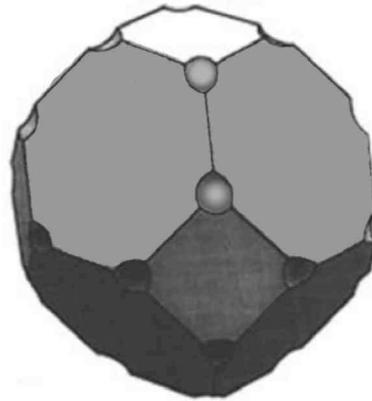


Рис. 39. Форма пор на конечной стадии спекания

На заключительной стадии спекания становится важной роль атмосферы, поскольку газы захватываются изолированными порами. Если коэффициент диффузии газа в твердом теле велик, то возможно полное уплотнение образца, т.е. полное исчезновение пор. Такой вариант можно реализовать, спекая керамику в атмосфере водорода, коэффициент диффузии которого в большинстве материалов достигает высоких значений при высоких температурах. Большинство же других газов медленно диффундируют в твердом теле, и поэтому полное исчезновение пор оказывается невозможным. Рис. 40 иллюстрирует, как меняется давление внутри поры, являющееся движущей силой спекания, после ее схлопывания.

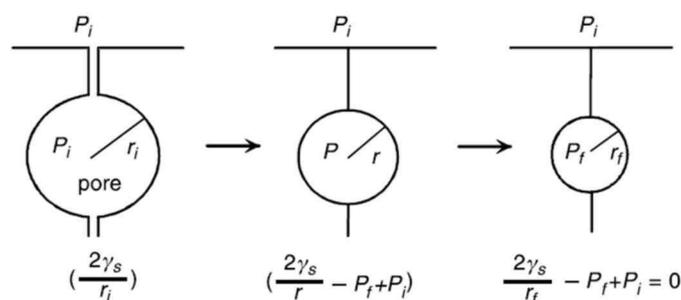


Рис. 40. Движущая сила схлопывания поры

Когда давление газа становится равным капиллярному давлению, уменьшение объема поры прекращается. Величина конечной пористости образца керамики зависит от соотношения внешнего давления и поверхностной энергии. Это ясно видно на рис. 41, на котором приведена зависимость пористости (или относительной плотности) от начального размера пор при разных соотношениях $A = P_i/\gamma_s$.

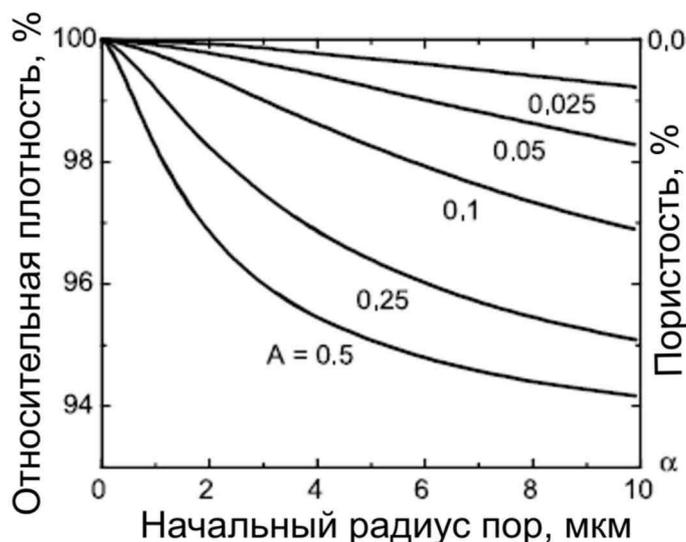


Рис. 41. Зависимость конечных пористости и относительной плотности керамики от первоначального размера пор при разных соотношениях давления и поверхностной энергии

Из данных, приведенных на рисунке, очевидно, что внешнее давление является важным фактором, влияющим на конечную пористость керамики. Ясно также, что для получения плотности керамики, равной плотности монокристалла предпочтительно иметь начальный размер пор как можно меньше, а спекание вести в высоком вакууме.

Начальный размер пор рассматривается обычно исходя из однородной упаковки частиц одинакового размера. Далее предполагается, что усадка и уплотнение происходят однородно по всему объему образца. В реальной ситуации, однако, размеры частиц и размеры пор неодинаковы и их распределение по образцу неоднородно. При спекании из-за неоднородной усадки частицы

сдвигаются друг относительно друга, что, в свою очередь, вызывает образование новых пор размера даже большего, чем размер начальных пор. Поры большого размера могут образовываться также вследствие роста зерен. Все это означает, что упаковка частиц и их распределение по размерам являются важными параметрами, влияющими на кинетику спекания. Например, когда частицы имеют сферическую форму и одинаковый размер, плотность упаковки будет велика, но между областями с разной ориентацией доменов будут образовываться поры большого размера. Размер этих пор может увеличиваться в процессе спекания. Наоборот, если смешиваются сферические частицы двух разных размеров, плотность гексагональной упаковки будет низкой, но при этом не возникает дефектов большого размера. В этом случае спекание будет более однородно. Этот пример показывает, что монодисперсные порошки не имеют преимущества перед полидисперсными порошками с точки зрения уплотнения при спекании. Реальные порошки также агломерированы. Если агломерация порошков слабая, то эти агломераты изменяют свою форму при формовании. Если же агломерация сильная, порошки не будут изменять свою форму при формовании, чтобы образовать более плотную упаковку и образец будет локально неоднородным и его полное уплотнение будет невозможно. Если спекание образца происходит неоднородно, то в нем могут возникать пустоты и трещины.

3.6.1. Спекание под давлением

Приложение внешнего давления к формованному образцу при спекании позволяет повысить движущую силу уплотнения и ускорить процесс спекания. С другой стороны внешнее давление практически не влияет на скорость роста кристаллов. Поэтому приложение внешнего давления позволяет понизить температуру спекания и уменьшить длительность процесса, избегая значительного роста размера зерна. Это особенно актуально для получения нанокерамики и нанокомпозитов.

Обычно различают два способа приложения давления при спекании: одноосное и изостатическое прессование.

При горячем прессовании спекаемый компакт помещают в пресс-форму (рис. 42). Материалы, используемые для изготовления пуансона и матрицы, должны быть химически стабильными при рабочей температуре и обладать высокой прочностью. В приведенном примере детали изготовлены из высокопрочной керамики на основе оксидов алюминия и циркония, нитрида или карбида кремния.

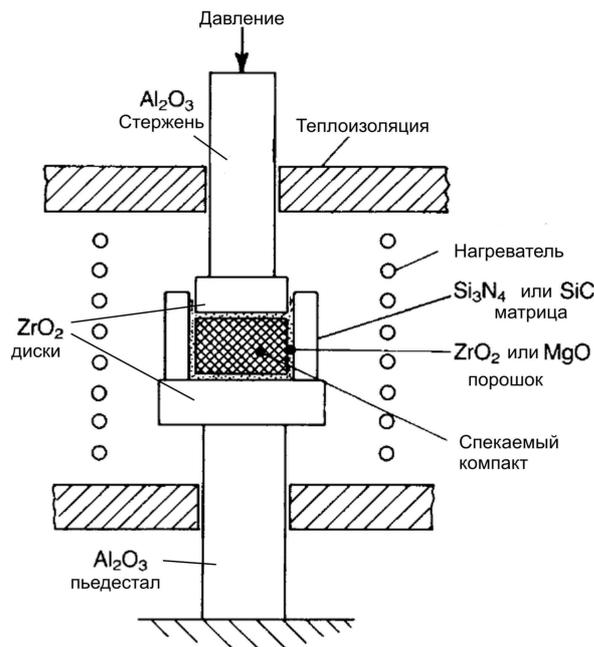


Рис. 42. Пример устройства для горячего прессования при производстве прозрачной электрооптической керамики

Если спекание проводится при температуре ниже $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, то пресс-форма может быть изготовлена из металла, например из специальных сплавов на основе молибдена. Пуансоны из этих металлов могут работать вплоть до давления порядка 80 МПа . При более высоких температурах металлы при высоком давлении становятся пластичными, и спеченный компакт можно извлечь из пресс-формы только разрушив пуансон. Оксид алюминия, карбид или нитрид кремния могут быть использованы в качестве материалов пресс-формы до температуры порядка $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при таком же порядке давлений, как и для металлов. Графит относится к наиболее прочным материалам доступным для работы при температуре выше

1800 °С. Графит можно использовать до температуры 2200 °С и давления от 10 до 30 МПа. К серьезным проблемам работы с графитом относится создаваемая им восстановительная атмосфера, которая неприемлема при спекании некоторых оксидных керамик.

Изостатическое прессование применяется при спекании в двух вариантах – горячее изостатическое прессование или холодное изостатическое прессование перед спеканием или после него. Изостатическое прессование выполняется приложением давления газа, обычно от 30 до 100 МПа. В печь помещается сосуд высокого давления, в котором находится компакт для спекания. Компакт, обладающий проникающей пористостью, помещается в герметичную оболочку, выполненную из пластичного материала, например, из платины или легкоплавкого стекла. Иногда эту оболочку вакуумируют, чтобы образец не содержал остаточных газов. Инертный газ, такой как аргон или азот создает давление в сосуде во время повышения температуры до требуемого значения. При холодном изостатическом прессовании уменьшается течение материала и вариации плотности заготовки, связанные с влиянием матрицы и пуансона на характер упаковки частиц при прессовании. Преимуществом изостатического прессования является возможность изготавливать изделия сложной формы и большого размера и избегать взаимодействия керамики с атмосферой. Иногда вместо горячего изостатического прессования, которое очень дорого, используют так называемое псевдо изостатическое прессование. В последнем случае применяют одноосное горячее прессование, при котором прессуемый компакт погружен в тугоплавкий рассыпчатый инертный порошок. В таком варианте, более дешевом и простом, иногда удается получать образцы керамики того же качества, что и при горячем изостатическом прессовании.

3.6.2. Кинетика роста зерен

Размер зерна является критически важным параметром, от которого зависят свойства керамики. Средний размер зерна поликристаллического образца увеличивается с ростом длительности

спекания. Принято считать, что возможны два процесса роста зерен – нормальный и аномальный. При нормальном росте характеристики распределения зерен по размерам сохраняются в процессе спекания, наблюдается только увеличение среднего размера зерна. Аномальный рост характеризуется образованием некоторого количества относительно крупных зерен в матрице мелких. Рост зерен может происходить по-разному в зависимости от степени чистоты материала, характера распределения примесей на границах и в объеме зерна, наличия второй твердой или жидкой фазы, достижения химического равновесия в системе.

Наиболее просто закономерности роста зерен можно рассмотреть на примере химически чистого однофазного материала. Тем не менее, даже в этом случае свойства границы двух зерен зависят от их взаимной ориентации, и поэтому в поликристаллическом образце энергетические характеристики границы и подвижность атомов не являются постоянной величиной. В результате строгий анализ процесса роста зерен невозможен. Ниже рассматривается рост зерен в приближении постоянной скорости роста. Это рассмотрение, не будучи строгим, полезно для понимания фундаментальных закономерностей процесса.

На рис. 43 приведена типичная микроструктура спеченной беспористой керамики. Как указывалось выше, среднее зерно в такой структуре является гексагональным. Обратим внимание на то, что большинство границ раздела зерен являются кривыми, а не прямыми, как это следовало ожидать из общих представлений о строении границы раздела зерен. Из-за этой кривизны атомы, находящиеся по разные стороны границы находятся под противоположным давлением относительно плоскости раздела. Если имеет место локальное равновесие, то разность давлений выражается как

$$\Delta P = \frac{2\gamma_b}{R_0}, \quad (66)$$

где R_0 – радиус кривизны границы зерен.

Скорость роста зерна размером G пропорциональна средней скорости движения границы зерна v_b :

$$\frac{dG}{dt} = \alpha v_b = \alpha J \Omega;$$

$$\frac{dG}{dt} = \alpha \frac{D_b^\perp}{kT} (\nabla P) \Omega = \alpha \frac{D_b^\perp}{RT} \frac{2\gamma_b V_m}{R_0 \omega}, \quad (67)$$

где α – коэффициент пропорциональности; J – поток атомов через границу зерен; Ω – объем атома; D_b – коэффициент диффузии в направлении поперек границы зерна; ω – ширина границы

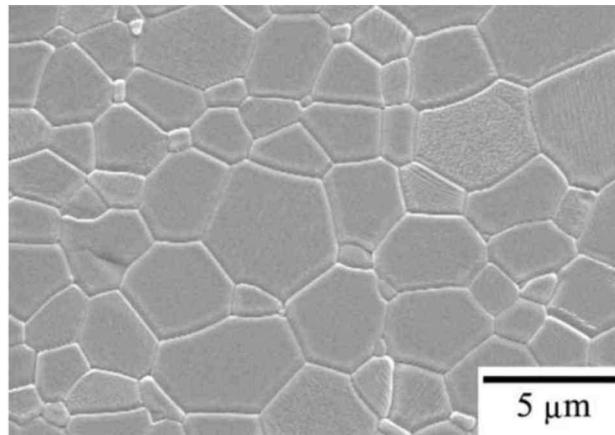


Рис. 43. Микроструктура спеченного оксида алюминия

Для заданного среднего размера зерна и распределения зерен по размерам уравнение (67) можно записать в виде среднего значения скорости роста зерна принимая, что средний радиус кривизны поверхности зерна пропорционален его среднему размеру:

$$\frac{d\bar{G}}{dt} = \frac{D_b^\perp 2\gamma_b V_m}{\beta R T \bar{G} \omega} \quad (68)$$

В уравнении (68) β – константа, которая включает в себя константу α из предыдущего уравнения. Интегрированием уравнения (68) для изменения размера зерна в период времени от t_0 до t находим соответствующее изменение размера зерна:

$$\bar{G}_t^2 - \bar{G}_{t_0}^2 = \frac{4D_b^\perp \gamma_b V_m t}{\beta R T \omega} \quad (69)$$

Уравнение (69) показывает, что рост зерна в поликристалле пропорционален корню квадратному из времени спекания. Этот закон выполняется в том случае, когда движущая сила процесса обусловлена только кривизной границы зерен при условии, что форма зерна и распределение зерен по размерам не меняются в течение спекания. Эксперимент показывает, что в условиях отсутствия аномального роста зерен эти условия выполняются в течение небольшого периода наблюдения.

При продолжительном спекании необходимо принимать во внимание изменение формы и числа зерен в течение процесса. Для иллюстрации этого эффекта рассмотрим некоторую модельную микроструктуру, в которой три многоугольника сходятся в одной вершине, и наложим на нее совокупность больших правильных шестиугольников, как это изображено на рис. 44.

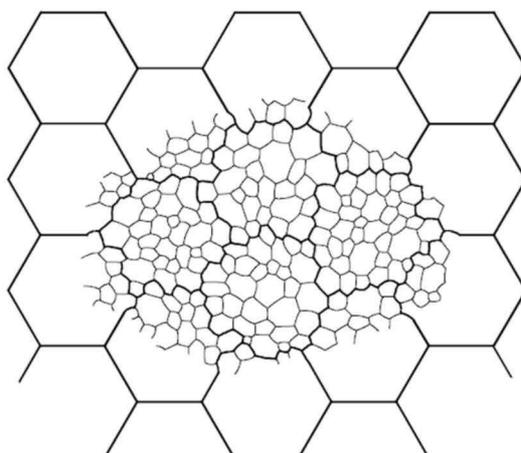


Рис. 44. Модельная микроструктура и ее идеал

По мере роста зерен и превращения их в большие шестиугольники внутренние границы зерен исчезают, а наружные остаются. Такой процесс изменения микроструктуры может быть описан геометрически. У больших зерен, выделенных жирной линией на рис. 44, имеются два типа вершин: первые граничат с двумя многоугольниками, а вторые – только с одним. Обозначим число первых как h_i (in), а вторых как h_o (out). Используя выражения для связи числа сторон, вершин и многоугольников, которые

рассматривались в разделе 3.1, общее число вершин C можно выразить следующим образом:

$$C = \frac{\sum nP_n}{3} + \frac{1}{3}h_i + \frac{2}{3}h_o \quad (70)$$

Так как $E_b = h_i + h_o$, то

$$E = \frac{\sum nP_n}{2} + \frac{h_i + h_o}{2} \quad (71)$$

Подставляя уравнения (70) и (71) в выражение для закона Эйлера (уравнение (13)), получаем:

$$\sum (6 - n)P_n + h_o - h_i = 6. \quad (72)$$

Это уравнение подтверждает, что после этапа роста зерен, распределение больших зерен определяется начальной группировкой малых зерен. Оно показывает также, что среднее число сторон в многоугольниках равно 6.

Процесс роста или исчезновения отдельно взятого зерна может рассматриваться аналогично изменению объема газового пузыря, того же размера, что и зерно, окруженного газом того же состава. Изменение объема происходит за счет диффузии газа через стенку пузыря. Для двумерного случая можно записать уравнение для скорости изменения площади поверхности пузыря:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\pi M \gamma_b}{3} (n - 6) \quad (73)$$

где M – подвижность границы и n – число сторон. Это уравнение показывает, что изменение зерна зависит от числа граней в нем. Зерно с числом граней равным 6 не изменяется, а скорость изменения многоугольников с числом граней, отличным от 6, пропорциональна разности $(n-6)$. Этот результат применим тогда, когда движение границы раздела зерен происходит за счет диффузии атомов поперек границы и непрерывным образом. В действительности движение границ не является непрерывным. Например, число границ изменяется скачком при исчезновении малых зерен. Согласно теоретическим оценкам зерно становится нестабильным и исчезает в ходе роста, если число сторон в нем меньше 4.5. В то же время

экспериментальным просмотром сечений образцов керамики (шлифов) установлено существование в хорошо спеченной керамике даже треугольных зерен. Это показывает, что наблюдаемая в шлифах микроструктура поликристаллов не может рассматриваться как двумерная модель микроструктуры керамики.

3.6.3. Сегрегация примесей

Расхождение в теоретических значениях скорости роста и экспериментальных часто приписывают влиянию примесей. Если примесь образует вторую фазу, то само ее присутствие тормозит движение границы зерна (рис. 45).

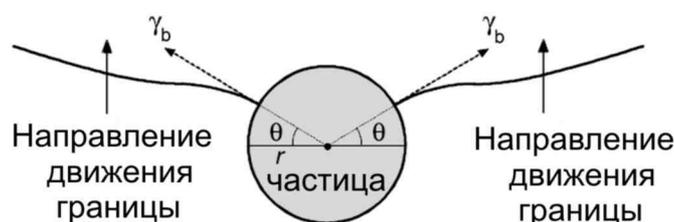


Рис. 45. Замедление движения границы зерна примесью второй фазы

Примесь может быть растворимой в основной фазе, однако ее концентрация при этом в объеме зерна и на границе зерен отличается друг от друга. Если энергия примесных атомов, находящихся на границу зерна, ниже, чем в объеме, наблюдается сегрегация примеси на границе зерен. Для описания процесса сегрегации рассмотрим распределение P атомов примеси по N доступным позициям в кристаллической решетке основного вещества и p атомов примеси, распределенным по n доступным позициям в области границы зерен. Пусть E – увеличение внутренней энергии при замене атома основного компонента на атом примеси в объеме зерна и e – соответствующее изменение энергии при замене атома на границе зерна. Изменение свободной энергии, связанное с растворением примесных атомов, может быть выражено в виде, характерном для растворов:

$$G = pe + PE - kT[\ln n!N! - \ln(n-p)!p!(N-P)!P!] \quad (74)$$

В условиях равновесия

$$\frac{dG}{dp} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dG}{dP} = 0$$

Кроме того для больших значений N справедливо приближение Стирлинга:

$$\ln N! \approx N \ln N - N.$$

Учитывая эти обстоятельства, равновесное распределение атомов по разным местам описывается уравнением:

$$\frac{n}{n-p} = \frac{P}{N-P} \exp\left(-\frac{e-E}{kT}\right) \quad (75)$$

Уравнение (75) принимает более простой и понятный вид, если вместо числа атомов и мест использовать их мольные доли. Обозначим примесные атомы как В, они замещают атомы основного вещества А. Соответствующие мольные доли атомов в объеме зерна и на границе X_A , X_B , X_A^b , X_B^b . В этих единицах уравнение (75) принимает вид:

$$\frac{X_B^b}{X_A^b} = \frac{X_B}{X_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (76)$$

где $\Delta E = e - E$ – изменение энергии, обусловленное сегрегацией примесей на границе зерен.

Для расчета ΔE чаще всего применяют модель регулярного раствора, когда рассматриваются парные взаимодействия атомов, пренебрегая взаимодействием между примесными атомами.

Самый простой подход к описанию сегрегации основывается на представлениях о твердом теле как упругой среде, в которой замена атома на атом другого сорта вызывает упругие напряжения, обусловленные разницей в размерах атомов. Согласно теории упругости энергия искажения решетки W равна

$$W = \frac{24\pi K \mu r_0 r_1 (r_1 - r_0)^2}{3Kr_1 + 4\mu r_0}, \quad (77)$$

где K – модуль объёмной деформации среды; μ – модуль сдвига среды; r_0 , r_1 – радиус атома основного вещества и примеси,

соответственно. Это уравнение имеет более простой вид, если принять, что атом примеси является твердой, недеформируемой сферой:

$$W = \frac{4\pi Y r_0^3}{1+\nu} \left(\frac{r_1 - r_0}{r_0} \right)^2, \quad (78)$$

где Y – модуль Юнга; ν – отношение Пуассона. В силу различия модуля Юнга в объеме зерна и на его границе с другим зерном, энергия упругой деформации при внедрении примесного атома в решетку различна, т. е. $\Delta E \neq 0$. Вместе с тем, предположение о том, что энергия упругих напряжений, обусловленная внедрением примесного атома, и есть главная движущая сила сегрегации, является явным упрощением, так как при этом пренебрегается химическим взаимодействием между атомами. Поэтому делаются попытки учесть вклад химических взаимодействий между ближайшими соседями в величину разности энергий примесного атома в объеме и на поверхности зерна. В одной из таких попыток Винблат предлагает включать в движущую силу поверхностной сегрегации различие в значениях поверхностной энергии и энтальпии смешения. Аналитическое выражение может быть получено для теплоты сегрегации примесных атомов на поверхности раздела твердое тело – газ, когда различие в числе связей, образуемых атомом в объеме и на поверхности, имеет ясный физический смысл. В соответствии с этой моделью энтальпия сегрегации примесного атома Δh выражается уравнением:

$$\Delta h = (\gamma_B - \gamma_A) \sigma_A + \frac{2\Delta h_m}{Z X_A X_B} \left[Z_l (X_B - X_B^b) + Z_v \left(X_B - \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{24\pi K \mu_0 r_1 (r_0 - r_1)^2}{3K r_1 + 4\mu_0}, \quad (79)$$

где σ_A – площадь поверхности атома основного вещества; Δh_m – энтальпия смешения на атом; Z – первое координационное число; Z_l – число ближайших соседей в боковых направлениях у атома на

границе зерна; Z_v – число соседей в направлении поперек поверхности зерна.

В уравнении (79) два первых слагаемых представляют собой вклад энергии химических связей в энергию поверхностной сегрегации. Эти представления можно распространить и на явление сегрегации примесных атомов на границе раздела зерен. В этом случае невозможно получить количественные результаты, однако качественные закономерности соответствуют экспериментальным наблюдениям. Во всяком случае, следует ожидать, что соотношение концентраций атомов примеси на границе зерен и в объеме задается соотношением типа

$$\frac{X_B^b}{X_A^b} = \frac{X_B}{X_A} \exp\left(-\frac{\Delta h}{kT}\right) \quad (80)$$

В соответствии с уравнением (79), сегрегация примеси на поверхности сильно зависит от величины поверхностной энергии. Обычно поверхностная энергия на границе раздела твердое-газ в 2–3 раза больше, чем поверхностная энергия на границе зерно-зерно. Поэтому, например, в керамике явление сегрегации более выражено для поверхности пор, чем для границы между зернами. Сегрегация усиливается также с ростом теплоты смешения. Как следует из теории регулярных растворов, рост теплоты смешения соответствует тенденции твердого раствора к распаду на отдельные фазы. Таким образом, должна существовать корреляция между явлениями сегрегации и распадом твердых растворов – сегрегация более ярко выражена в системах с низкой растворимостью примеси. Третье слагаемое в уравнении (79), связанное с упругими напряжениями, в неметаллических системах обычно не является доминирующим. В них химические аспекты взаимодействия примеси с основным веществом более важны, чем механические. В металлических системах вкладом третьего слагаемого обычно пренебречь нельзя, и во многих случаях сегрегация удовлетворительно объясняется различием атомных объемов основного вещества и примеси, например в случае примеси висмута в меди.

Процесс сегрегации на поверхности зерен можно удовлетворительно описать также как процесс адсорбции примеси поверхностью. При этом можно рассматривать как простейшую модель монослойной адсорбции, например, модель Лэнгмюра, так и более строгие модели многослойной адсорбции на неоднородной поверхности, например, БЕТ (модель Брюнауэра, Емметта и Теллера). Из общих соображений понятно, что в этом случае процесс адсорбции также определяется различием в энергии взаимодействия примесного атома с окружением, когда он находится на поверхности зерна или в его объеме.

3.6.4. Жидкофазное спекание

Когда компакт спекается в присутствии жидкой фазы, также как и при твердофазном спекании, одновременно увеличивается плотность образца и происходит рост зерен. Явление укрупнения больших зерен за счет растворения мелких носит название Оствальдовского созревания и теоретически описывается моделью Лифшица-Слезова. Очень часто при жидкофазном спекании наблюдается аномальный рост зерен. При жидкофазном спекании система состоит как минимум из двух фаз, одна из которых при температуре спекания находится в жидком состоянии. Благодаря высокой скорости массопереноса через жидкую фазу, при жидкофазном спекании развитие микроструктуры протекает во много раз быстрее, чем при твердофазном. Типичная кривая спекания при жидкофазном процессе в общем виде подобна кривой твердофазного спекания. Пример приведен на рис. 46, на котором видно, что основной этап уплотнения происходит на стадии твердофазного спекания во время нагревания образца. Например, в системе W-Ni, которая иллюстрирует процесс спекания, значение относительной плотности свыше 90 % достигается на стадии твердофазного спекания. Поэтому начальная стадия спекания очень важна с точки зрения образующейся микроструктуры и последующего жидкофазного процесса.

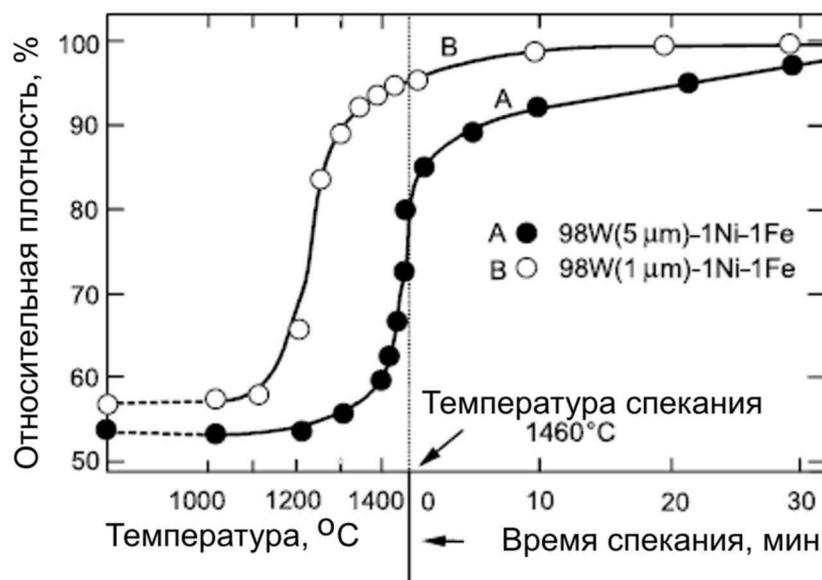


Рис. 46. Зависимость относительной плотности сплава W-Ni от температуры твердофазного спекания (левая часть) и длительности жидкофазного спекания при 1460 °C (правая часть)

Для описания жидкофазного спекания обычно используют одну из двух моделей: теория уплощения контактной границы и теория заполнения пор.

Модель уплощения контактной границы предполагает, что жидкофазное спекание состоит из трех стадий: (1) растекание жидкости, (2) растворение/осаждение и (3) твердофазное спекание.

Ключевой стадией процесса является непрерывное изменение формы зерна путем уплощения границы между зернами, так называемое контактное уплощение.

Процесс уплощения границы иллюстрирует рис. 47. В результате действия капиллярных сил жидкость заполняет пространство между двумя первоначально сферическими частицами. Давление в жидкости определяется геометрией системы, параметрами которой являются объемная доля жидкости f_l , радиус частицы a , расстояние между частицами l , угол смачивания θ . В результате из-за присутствия жидкости между двумя частицами возникает сжимающая сила, которая складывается из разности давлений между жидкостью и внешней атмосферой и силы поверхностного натяжения жидкости.

$$F = \gamma_l \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) \pi a^2 \sin^2 \psi + \gamma_l 2\pi a \sin \psi \sin(\psi + \theta)$$

Или

$$F = \gamma_l \left[\pi a^2 \sin^2 \psi \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x} \right) + 2\pi a \sin \psi \sin(\psi + \theta) \right] \quad (81)$$

Если принять, что поверхность жидкости имеет сферическую форму, то справедливы следующие соотношения:

$$x = a \sin \psi - \left[a \left(1 - \cos \psi + \frac{l}{2} \right) \right] \frac{1 - \sin(\psi + \theta)}{\cos(\psi + \theta)}$$

$$r = \frac{a(1 - \cos \psi) + l/2}{\cos(\psi + \theta)}$$

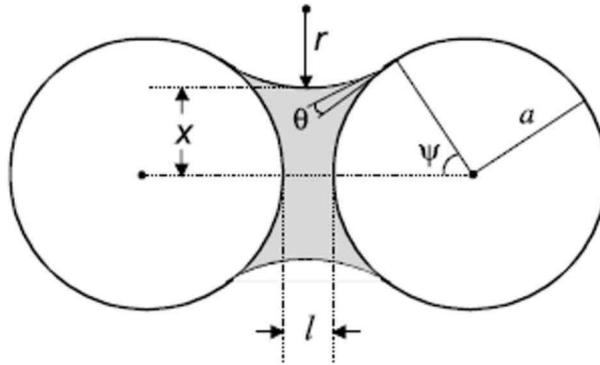


Рис. 47. Модель жидкофазного спекания двух частиц

Таким образом, движущая сила спекания зависит от значения контактного угла, уменьшаясь с его ростом. При некотором значении контактного угла, называемом критическим углом смачивания, сжимающая сила будет равна нулю, а при большем значении между частицами возникает сила отталкивания. Это иллюстрирует рис. 48, на котором показана зависимость сжимающего давления от расстояния между твердыми частицами при различных значениях угла смачивания. Когда контактный угол возрастает, частицы могут оказаться, пространственно, отделены друг от друга пустотами.

Вторая модель основывается на экспериментальном наблюдении, что заполнение пор жидкостью является существенным для уплотнения образца и кинетики спекания в целом. Модель

рассматривает течение жидкости в поры как результат роста зерен при спекании. На ранней стадии спекания течение жидкости сопровождается смещением зерен друг относительно друга, и это также вносит свой вклад в уплотнение образца. Во время уплотнения образца и заполнения пор жидкостью происходит рост зерен, который сопровождается изменением формы зерен.

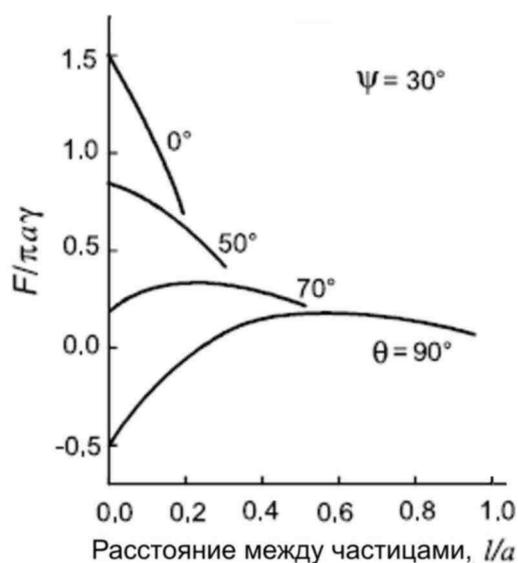


Рис. 48. Зависимость сжимающего давления от ширины слоя жидкости между частицами при разных значениях угла смачивания

Когда кристаллическое зерно в течение долгого времени находится в контакте с жидкостью в состоянии химического равновесия, зерно будет стремиться принять равновесную форму с минимумом поверхностной энергии. С другой стороны, если в системе содержится много зерен разного размера и разной формы, процесс установления равновесной формы больших зерен происходит за счет растворения малых.

По мере роста зерен их грани становятся все более плоскими и жидкая фаза распределяется в виде тонкой прослойки между зернами, если контактный угол близок к нулю (рис. 49, а). Если же жидкость не смачивает твердые зерна, то жидкость собирается в виде капель, препятствуя образованию плоских границ зерен.

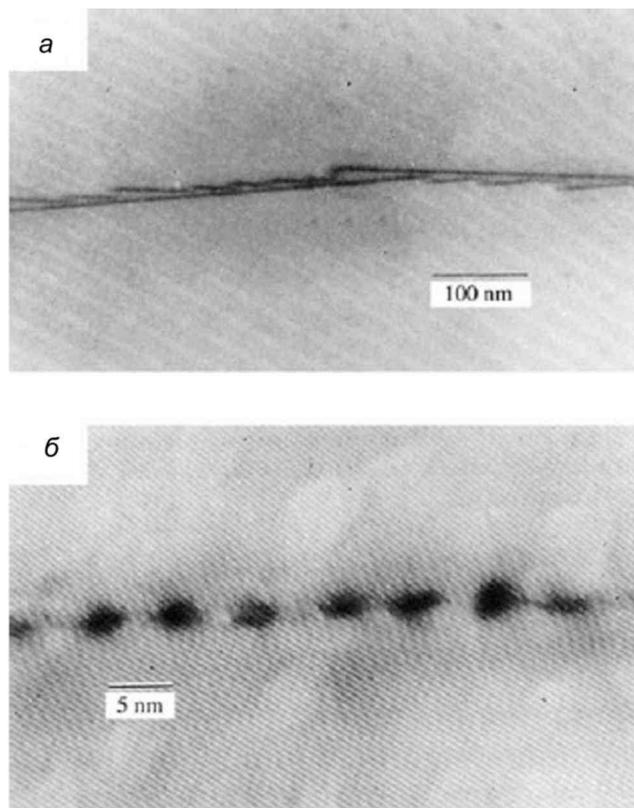


Рис. 49. Граница между зернами керамики оксида алюминия, спеченной с использованием жидкой фазы;
а – жидкая фаза смачивает оксид алюминия,
б – жидкость не смачивает оксид алюминия.
 Фотография с сайта American Ceramic Society

4. КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Одним из основных недостатков керамики является ее хрупкость. Для улучшения свойств используют наполнение керамических матриц частицами второй фазы в виде отдельных кристаллов, усов волокон и прослоек. Одной из основных целей создания композитов на основе керамических матриц состоит в увеличении вязкости разрушения материала. Наполнение керамики второй фазой приводит к увеличению порога разрушения, причем в случае волокон оно особенно значительно. Блочная керамика и композит, наполненный частицами, разрушаются катастрофически. Напротив, армированная волокнами керамика после достижения

максимальной нагрузки сохраняет значительную долю несущей способности (рис. 50).

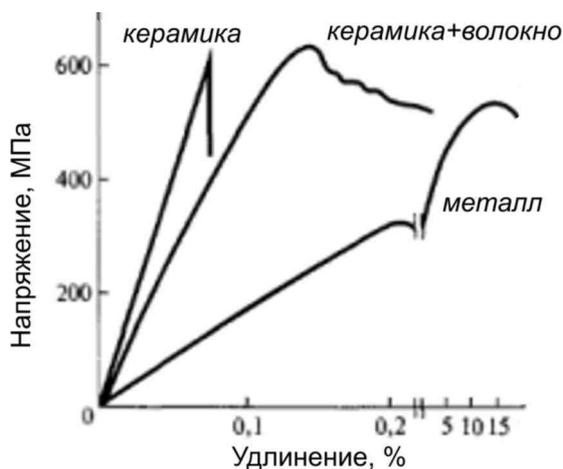


Рис. 50. Типичные кривые удлинения для металла, керамики и керамики, армированной волокном

Таким образом, армирование керамик приводит не только к возрастанию вязкости разрушения, но и к изменению характера разрушения, которое перестает быть катастрофическим. Недостатком армированных композитов является их высокая стоимость, которая превышает цену как блочных, так и наполненных керамик.

4.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Метод прессования является модификацией порошкового метода получения специальной керамики. Порошок матричного компонента смешивают с наполнителем в форме частиц или усов и добавляют небольшое количество связующего. Затем смесь прессуют и спекают. Иногда изделия получают в одну стадию путем горячего прессования. Проблемой применения метода является получение гомогенной смеси двух компонентов, особенно при высоком содержании наполнителя. Агломерация частиц значительно снижает плотность заготовки. Кроме того, усы и волокна могут повреждаться при смешивании и, особенно, при последующем прессовании.

Из-за трудности получения гомогенного материала смешением, часто для получения композитов используют шликерную технологию.

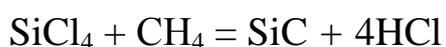
Для успешного получения композита необходимо, чтобы компоненты не агломерировали и были однородно распределены по объему жидкой смеси. Это достигают подбором рН водного раствора с целью получения максимально однородного распределения компонентов. Качество диспергирования можно существенно улучшить перемешиванием и ультразвуковой вибрацией. После этого деталь формируется методом шликерного литья или сушкой модели. Преимущество метода состоит в возможности использования в качестве наполнителя волокон и усов. Недостатком метода является высокая пористость получаемых композитов.

Для получения углеродных композитов применяют пиролиз полимерного прекурсора. В данном методе прекурсор пропитывается расплавом полимера, который разлагается при последующем прокаливании при высокой температуре, обычно от 600 до 1000 °С, что исключает ухудшение свойств армирующей фазы. Если использовать элементарноорганические полимеры, возможно получение карбидов в виде включений или волокон. Например, керамику на основе карбида кремния получают пиролизом полисиластирола или додекаметилциклогексасилана.

Золь-гель метод получения композиционных материалов относится к числу наиболее перспективных благодаря тому, что жидкий золь легко смешивается со второй фазой из-за своей низкой вязкости. После этого золь высушивается таким образом, чтобы избежать повреждения преформы. Недостатком метода является большая усадка и низкий выход твердой фазы после спекания, вследствие чего процесс пропитки приходится проводить многократно. Однородное распределение частиц двух фаз можно получить, смешивая их в гель или золь состояниях. Полученную двухфазную смесь сушат, кальцинируют, прессуют и спекают. Композиты, получаемые золь-гель методом, очень часто получают горячим прессованием. В этом случае качество смешения фаз выше, чем при стандартном смешении или при шликерной технологии.

Для получения композитов используют также различные методы осаждения из газовой фазы, включая химическое осаждение

из пара, атомарное распыление и плазменное напыление. Выбор метода зависит от состава матрицы и наполнителя, формы наполнителя, требуемых свойств композита. Как правило, химическое осаждение из пара позволяет лучше контролировать состав и имеет более высокую скорость получения материала (за исключением атомарного распыления), но обычно требует более высоких температур подложки, на которой осаждается композит, чем другие методы осаждения. Его варианты довольно широко используются на практике. Химические реакции в газовой фазе могут приводить к осаждению твердого вещества на поверхность нагреваемой подложки. Химическое осаждение используется для получения борных волокон, волокон SiC, создания покрытия на поверхности волокон и осаждения матрицы на волокнистые преформы. В последнем случае процесс называют химическим осаждением матрицы. Исходные реагенты могут быть твердыми, жидкими или газообразными веществами. Жидкости и твердые реагенты нагревают, чтобы поднять давление пара и увеличить концентрацию газообразных реагентов. Газообразные реагенты увлекаются потоком газа-носителя и переносятся в реактор, где они проникают в нагретую преформу второй фазы, реагируют между собой, и продукт реакции осаждается, образуя матрицу. Скорость осаждения матрицы относительно мала и не превышает 2.5 мм/час. Из реактора должен непрерывно удаляться газообразный поток, состоящий из несущего газа, остатков реагентов и некоторого количества продуктов реакции. Наиболее широко метод химического осаждения матрицы используется для производства углеродных композитов, однако он использовался для получения и других композитов с керамическими матрицами, включая карбиды (например, B₄C, SiC, TaC и TiC), нитриды (BN и Si₃N₄), TiB₂ и Al₂O₃. Две типичных реакции приводятся ниже:



4.2. КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

В данном разделе рассматриваются искусственные наноконпозиты в виде покрытий с твердостью более 40 ГПа. Когда размер зерна и толщина слоя становятся сравнимы между собой, а также с размером ядра дислокации и с размером источников дислокаций и толщины границ фаз, некоторые наноконпозитные покрытия обладают неожиданно высокой твердостью. Например, твердость нанослоистого TiC/Fe композита может достигать величины 42 ГПа. Этот эффект повышения твердости при образовании наноконпозитов широко представлен в природе, его можно наблюдать, например, у перламутра.

Поиск новых супертвердых материалов идет по нескольким направлениям:

- Новые сверхтвердые фазы, такие как нитрид углерода C_3N_4 , гипотетические углеродные структуры с жесткой трехмерной сеткой sp^2 гибридных связей, углеродные нанотрубки, супералмаз, диоксиды тяжелых переходных металлов, субоксиды бора, сверхтвердые кубический BC_2N и сверхтвердая фаза $MgAlB_{14}$, основанная на икосаэдрах бора, немолекулярный твердый CO_2 , новые шпинельные фазы Ti_3N_4 и $SiTi_2N_4$, одномерные и двумерные полимеры на основе C_{60} , новые фазы W_3C и т. п.

- Нанокристаллизация твердых и супертвердых материалов (наноалмаз, алмазоподобный углерод, нитрид углерода, нитрид и карбид бора, нитрид кремния, карбид кремния, нитрид хрома, нитрид титана и т. д.) с целью получения нанокристаллического состояния и последующего получения нанокерамики.

- Разработка искусственных сверхтвердых наноконпозитов, супертвердость которых определяется их оптимальными наноструктурой и составом.

Наноструктурные покрытия могут быть разделены на две основные группы в соответствии с характерными размерами кристаллов. На рис. 51 приведены примеры наноконпозитов обоих

типов. При этом предполагается, что каждый композит состоит, по крайней мере, из двух чередующихся типов слоев, толщина каждого из которых лежит в нанометровом диапазоне. Как правило, нанослоистые композиты являются двухфазными нанокомпозитами, состоящими из двух слоев А и В.

Первая группа объединяет нанослоистые композиты, которые называют гетероструктурами или сверхрешетками. Они определяются как эпитаксиальные структуры и являются более узким понятием, чем нанослоистые композиты.

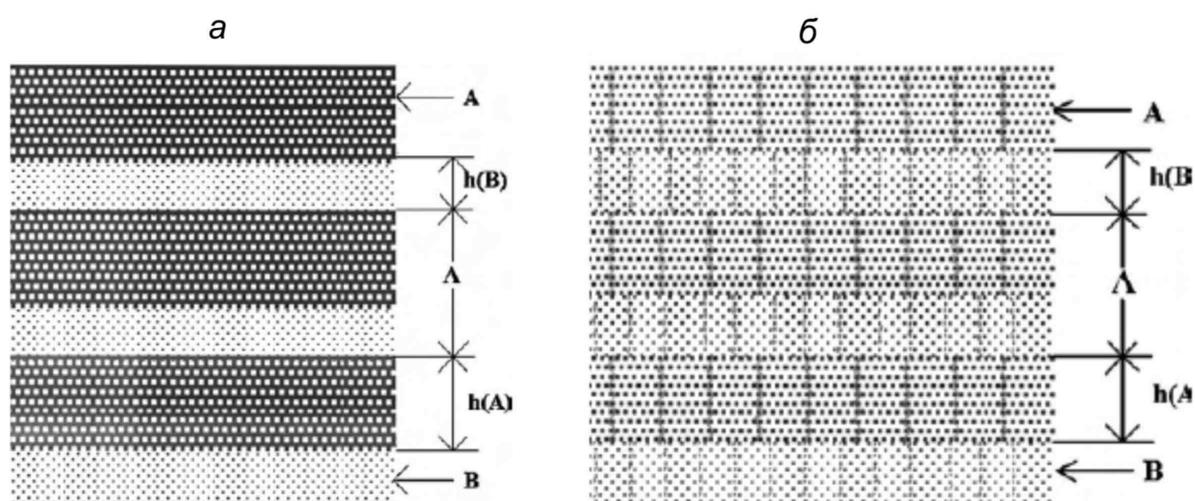


Рис. 51. Типы нанокомпозитных покрытий;
 а – покрытие с монокристаллической структурой;
 б – покрытие с нанокристаллической структурой

В структурах второй группы каждый нанослой состоит, во-первых, из отдельных нанокристаллов, и, во-вторых, существенным оказывается не только граница раздела слоев, но и некогерентные границы между отдельными нанокристаллами. Нанокристаллы могут быть также внедрены в аморфную или низкоразмерную матрицу другого материала. В этом случае границы раздела фаз являются самостоятельными некогерентными элементами наноструктур в многофазных нанокомпозитах.

Общая толщина двух слоев $h_A + h_B$ называется *периодом повторения*. Обычно эта величина составляет несколько десятков нм.

Параметрами, важными для описания нанокomпозитных слоев являются:

- Период повторения слоев.
- Отношение толщин каждого из слоев к периоду повторения.
- Степень взаимодиффузии и неровности на границе раздела фаз.

Несколько сотен таких чередующихся слоев образуют нанослоистое покрытие. Твердость такого нанослоистого сэндвича заметно возрастает, когда период повторения и толщины каждого из материалов имеют оптимальные величины.

Одна из специфических особенностей нанокomпозитных покрытий состоит в развитой поверхности зерен. Насколько этот вклад велик, можно рассмотреть на примере. Представим зерна керамического покрытия как правильные 14-ти сторонние тетрадекаэдры с гексагональными гранями (рис. 52).

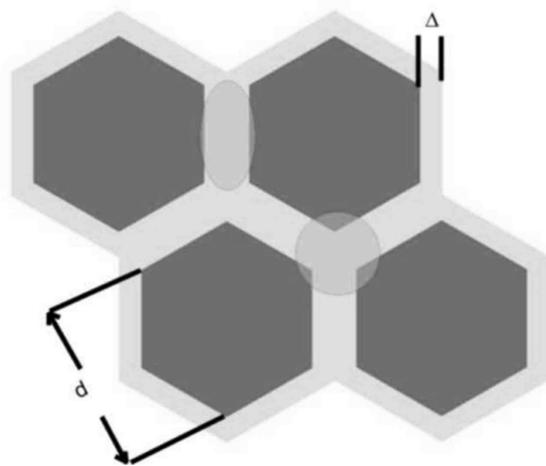


Рис. 52. Модель зерен керамики и соответствующие обозначения

Уменьшение размера зерен ведет к увеличению объемной доли атомов расположенных на границах. Доля границ в объеме материала может быть приблизительно записана как

$$C = \frac{3d}{\Delta} \quad (82)$$

где Δ – толщина границы зерна и d – средний размер зерна. Рассматривая зерна как правильные 14-ти сторонние тетрадекаэдры

с гексагональными гранями как границами зерен, можно показать, что межкристаллитная объемная доля материала V_{ic} может быть найдена из уравнения

$$V_{ic} = 1 - \left[\frac{d - \Delta}{d} \right]^3 \quad (83)$$

Объемная доля границ зерен V_{gb} описывается уравнением

$$V_{gb} = \frac{3\Delta(d - \Delta)2}{d^3} \quad (84).$$

Объемная доля тройных границ V_{tj} может быть найдена по разности:

$$V_{tj} = V_{ic} - V_{gb} \quad (85)$$

На рис. 53 показаны результаты расчета для границы толщиной 1 нм.

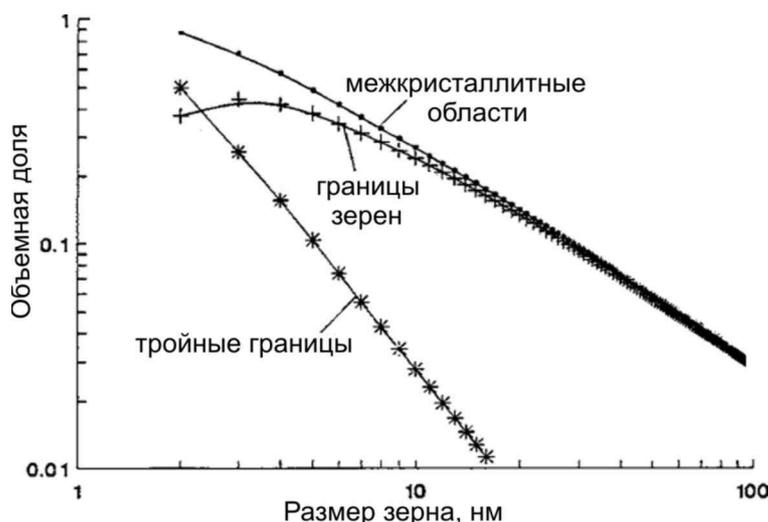


Рис. 53. Объемная доля материала в межкристаллитных областях в зависимости от размера кристаллов

Объемная доля тройных границ, которая соответствует пересечению трех зерен, является важным элементом наноструктур. Атомная структура границ отличается от атомной структуры границ шероховатых микрокристаллов из-за релаксации поверхности твердого нанокристалла. Понятно, что нанокомпозитами могут быть названы материалы с размером зерен от 2 до 100 нм. С уменьшением размера зерна межатомные расстояния в нанокристалле

увеличиваются и, как следствие, уменьшается плотность материала. Это было показано экспериментально. Для описания расширения решетки кристалла в зависимости от механических напряжений, вызванных вакансиями и скоплениями вакансий, был предложен закон x^{-3} . На примере нанокристаллических покрытий из никеля было экспериментально показано согласие с расчетами на основе этого закона. Максимальный модуль упругости, связанный с искажением решетки, наблюдался для размера зерен 15—20 нм.

4.2.1. Твердость нанокompозитных покрытий

Твердость характеризует износостойкость материалов и обычно используется как характеристика механических свойств материалов. Твердость зависит от упругости материала и его пластичности, и это значит, что она зависит от типа межатомных связей и типа кристаллической решетки.

Обычно сверхтвердые материалы определяются как материалы с твердостью от 40 до 80 ГПа. Множество наноструктурных покрытий имеют твердость от 35 до 40 ГПа. Их также можно условно отнести к сверхтвердым покрытиям. Материалы с твердостью выше 80 ГПа обычно называют ультратвердыми.

Для твердости сформулировано эмпирическое правило Холла-Петча связывающее твердость поликристаллического материала с уменьшением среднего диаметра зерен,

$$H = H_0 + \frac{k_H}{d^{1/2}} \quad (86)$$

где d – средний размер зерен, H – твердость, H_0 – твердость монокристалла и k_H – константа Холла-Петча. Простая экстраполяция соотношения Холла-Петча на наноструктурные материалы приводит к выводу, что нанокристаллические вещества должны быть более твердыми, чем микрокристаллические с неровными зернами. Однако надо принять во внимание ограничения уравнения, так как очевидно, что твердость не может расти до бесконечности, и что релаксация напряжений на границе зерен может снижать твердость. Эксперимент показывает, что это соотношение неприменимо к материалам с

зерном, размер которого 2 нм и более. В случае нанокompозитов соотношение Холла-Петча также неприменимо, когда период повторения слоев приближается к нескольким нанометрам.

Первоначально соотношение Холла-Петча было установлено эмпирически для сплавов железа с размером зерна более 1 мкм. Оно основывалось на концепции скоплений дислокаций в зерне. Поэтому упрочнение Холла-Петча объяснялось с точки зрения движения дислокаций. Для микрочастиц напряжения активируют размножение дислокаций и их распространение. Но типичные дислокации могут относительно легко возникать и двигаться, если размер зерен больше чем 15-100 нм. Зерна будут всегда свободны от дислокаций, если размер зерен меньше критического, описываемого уравнением

$$d_c = \frac{\alpha_1 b G}{2\sigma}, \quad (87)$$

где α_1 – геометрическая постоянная величиной от 0.5 до 1, b – численное значение вектора Бюргерса, и G – модуль сдвига. Похожее выражение критического размера зерна может быть получено исходя из величин твердости

$$d_c = \frac{bG}{(1-\nu)H} \quad (88)$$

где H – твердость, ν – отношение Пуассона. Для зерен с размером меньше d_c размягчение материала может наблюдаться за счет включения нового механизма деформации за счет изменения наноструктуры.

Схематически изменение микротвердости покрытий в зависимости от периода повторения двухслойной структуры и среднего размера наночастиц при переходе от аморфного состояния к нанокристаллической и далее к микрокристаллической показано на рис. 54. Область значений периодов повторения I отражает аномально высокую микротвердость нанокompозитов при оптимальных составе и микроструктуре композита. Критический период повторения соответствует максимуму микротвердости. Интервал II периодов повторения соответствует превращению наноструктуры в аморфное

состояние. Интервал III соответствует изменению микротвердости согласно правилу Холла-Петча.

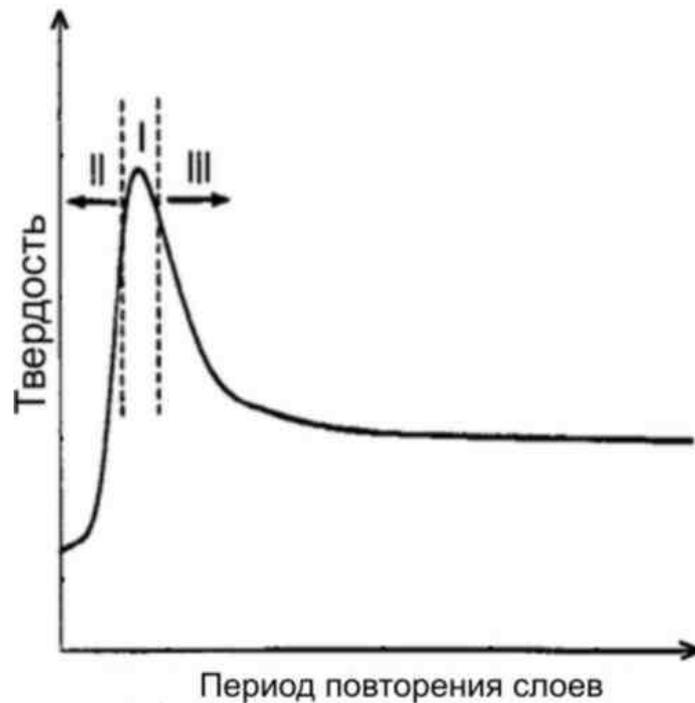


Рис. 54. Схематическая зависимость твердости нанокompозитного покрытия от периода повторения

Было предпринято множество попыток описания твердости нанокompозитов путем модификации соотношения Холла-Петча. Для этого рассчитывается критический размер зерна d_c , при котором твердость достигает максимума. По обе стороны от этого размера зависимость твердости от размера зерна описывается двумя разными уравнениями

$$H_1 = H_0 + k_H d^{-1/2} \text{ для } d \geq d_c \quad (89)$$

и

$$H_2 = k_H \frac{1}{2\pi\alpha} \ln\left(\frac{d}{r_{eff}}\right) d^{-1/2} \text{ для } d < d_c \quad (90)$$

где r_{eff} — эффективный радиус отсечки. Эта модель описывает зависимость микротвердости от размера зерна. Обратная зависимость Холла-Петча (90) хорошо согласуется с экспериментальным «размягчением» нанокристаллических материалов при $d < d_c$. Таким

образом, соотношение Холла-Петча может быть адаптировано к наноструктурным покрытиям. Для очень маленьких зерен, по размеру приближающихся к аморфному состоянию, был предложен механизм деформации, заключающийся в скольжении вдоль подходящих границ зерен. Этот механизм является физическим объяснением «размягчения» наноматериалов при очень малых размерах зерен, которое наблюдается для многих материалов.

Было найдено, что для оптимизации наноструктуры композитных покрытий и получения сверхтвердых покрытий свобода от дислокаций более важна, чем межатомные связи в кристаллической решетке. Главные принципы, на которых основывается создание сверхтвердых наноструктурных покрытий, состоят в следующем:

- Кристаллы имеют нанометровые размеры и свободны от дислокаций или имеют незначительное их количество.
- Движение дислокаций через границу раздела фаз невозможно.
- Источники размножения дислокаций не способны работать в объектах нанометрового размера.

4.2.2. Методы получения

Нанослой контролируемой толщины могут быть получены методом конденсации из газовой фазы. Различие заключается лишь в способах получения пара или потока атомов к подложке, на которой происходит конденсация. К числу методов относятся:

- Реактивное магнетронное распыление.
- ВЧ магнетронное распыление.
- Дуговое распыление.
- Ионно-лучевое распыление.
- Ионно – вспомогательное распыление.
- Лазерное испарение.

Для нанесения нанослоев используется очень сложная техника с низкой эффективностью. При типичной скорости роста слоя 1 мкм/мин, время, требуемое, для нанесения каждого слоя составляет

менее 1 с. Для достижения таких времен приходится использовать заслонки, управляемые компьютером, или быстро вращающиеся держатели образцов. Нанесение слоя толщиной в несколько микрометров занимает несколько часов. На неровных и сложных поверхностях трудно получить однородные композиты, из-за конденсации материала только в зонах прямой видимости мишени, поэтому в качестве подложек используют только плоские подложки. Кроме того, полученные покрытия характеризуются анизотропией свойств. Необходимость получения слоев заданного состава требует строго контролируемых мощности разряда и давления газа. Например, при том же самом уровне мощности разряда слои NbN требуют более высокого парциального давления азота, чем TiN. Поэтому, при нанесении слоев в одной камере модуляция состава не соответствует стехиометрии и может меняться с толщиной. Подготовка подложки также должна быть очень тщательной для того, чтобы исключить загрязнения очень тонких слоев. Таким образом, основные проблемы методов получения сверхтвердых композитных покрытий сводятся к следующим:

- Трудность нанесения равномерного покрытия на подложки сложной формы.

- Не все подложки могут быть использованы – невозможность нанесения на некоторые материалы.

- Трудность поддержания постоянного периода повторения.

- Эффект «зоны прямой видимости».

- Необходимость строгого поддержания парциального давления азота для соблюдения стехиометрии слоев. В таблице 6 приведены некоторые примеры сверхтвердых композитов. Видно, что период повторяемости меняется в достаточно узких пределах от 0,5 до 17 нм, отношение толщин индивидуальных слоев к периоду около 0,3–0,5.

Одна из проблем – совершенство композитов. Для того чтобы достичь высокой твердости, необходимы слои с хорошо определенным периодом повторяемости и резкими границами между слоями. Взаимодиффузия между слоями сильно влияет на

совершенство многослойных покрытий. Для получения высококачественных слоев скорость нанесения и толщины слоев приходится контролировать с точностью $\pm 1\%$.

Таблица 6

Примеры сверхтвердых нанослоистых покрытий.

Состав/тип покрытия	Микротвердость, ГПа	Параметры покрытия		Толщина покрытия, мкм
		Λ , нм	h_l/Λ	
TiN/VN монокрист.	56	5.2	0.3	2.5
TiN/NbN монокрист.	49	4.6	0.3	2.5
VN/Ti _x Al _{0.96-x} Y _{0.04} N нанокрист.	78	4	0.3	4
CrN/NbN нанокрист.	56	2.7-7.4		3-7
CrN/Ti _x Al _{1-x} N нанокрист.	60	3		3-5
Fe/TiC нанокрист.	42	14	0.42	0.5-1

Рентгеновские исследования показывают, например, что в слоях TiN/NbN до 15 % атомов металла обмениваются на границе толщиной 0.4–2 мкм. В монокристаллических слоях проблемой также является наличие дислокаций, малоугловых границ и удлиненных межфазных дефектов. Эти дефекты также влияют на микротвердость композитов.

5. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В настоящем разделе рассматриваются другие типы нанокompозитов, в которых матрица является органическим полимером. Среди нанокompозитов особое внимание уделяется материалам, во-первых, состоящим из двух и более компонентов и, во-вторых, обладающим специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств составляющих их компонентов.

Разработка любого нового композитного материала всегда требует некоторого компромисса. Например, введение

высокопрочных, но хрупких углеродных волокон в полимер позволяет получить высокопрочный композит, но стоимость его производства велика. Введение в термопластичный полимер очень жестких частиц увеличивает модуль упругости полимера, но одновременно снижает ударопрочность полимера. Введение частиц каучука в твердую хрупкую основу позволяет повысить ударопрочность полимера, но ценой снижения прозрачности полимерного композита.

Применение частиц нанометрового размера или, по крайней мере, нанометрового масштаба хотя бы в одном измерении позволяет избегать хотя бы некоторых компромиссов. Первый пример, когда нежелательное явление исчезает при уменьшении размера, достаточно тривиален. Это светорассеяние, которое становится пренебрежимо малым, когда размер частиц находится в нанометровом диапазоне. Концентрация напряжений вокруг включений также меньше в случае очень малых частиц.

Вторая причина применения наночастиц состоит в том, что свойства полимерной матрицы меняются вблизи твердой поверхности. Эти изменения заметны на расстояниях порядка нм от границы раздела фаз. Применение нанонаполнителя позволяет увеличить площадь контакта полимера и наполнителя. Таким образом, использование наночастиц в качестве наполнителя приводит к тому, что нанокомпозит не является простой смесью двух компонентов. Включения используются не только для получения относительно прочной и легкой композиции, но и для изменения свойств самой матрицы. Другими словами, матрица с объемными свойствами заменяется на матрицу со свойствами, характерными для материала матрицы на границе раздела фаз.

Можно выделить семь основных типов нанокомпозитов, часть из которых уже были рассмотрены, другие будут рассмотрены ниже:

- Золь-гель нанокompозиты, которые синтезируются при низкой температуре. При высокотемпературной обработке золь-гель материалов получают высококачественную керамику.

- Слоистые композиты внедрения (интеркалаты), которые могут быть изготовлены при низкой температуре (обычно менее 200 °С).

- Композиты по типу гость-хозяин. Одна из фаз обладает порами с теми или иными свойствами, в которой могут быть синтезированы частицы второй фазы. К таким хозяевам относятся, например, цеолиты, мезопористые материалы, дендримеры. Эти материалы также синтезируются при низких температурах.

- Композиты, полученные распределением одной из фаз, обычно неорганической, в полимере.

- Керамические нанокompозиты. Их получают по традиционной керамической технологии отжигом порошков при очень высокой температуре – от 1000 до 1800 °С.

- Стекла с нанокристаллами и стеклокерамика.

- Многослойные покрытия.

5.1. ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ

Важнейшим классом наноматериалов, нашедших широкое практическое применение, являются органо-неорганические композитные наночастицы. В этих материалах сочетаются свойства органических и неорганических компонентов, характерных для нанообъектов. Нанокompозитные материалы могут представлять собой волокна, гели, тонкие пленки или объемные материалы. Их применение весьма разнообразно – оптика, электроника, катализ, покрытия, конструкционные материалы и т. д.

Типичные примеры нанокompозитных частиц приведены на рис. 55.

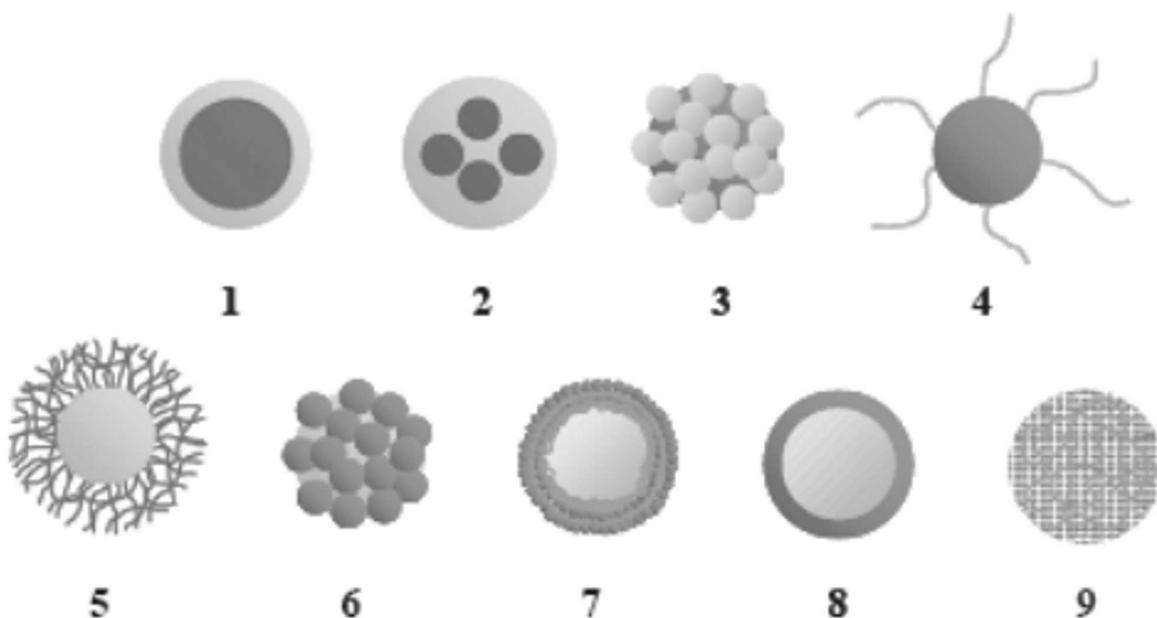


Рис. 55. Основные типы органо-неорганических композитов.

- 1, 8 – композиты по типу ядро-оболочка;
 2 – окклюдируемые частицы; 3, 6 – «наноземляника»;
 4 – химически привитая оболочка; 5 – химически привитая полимерная оболочка; 7 – многослойные структуры;
 9 – сетчатый композит

Композиты типа ядро-оболочка широко применяются, например, в медицине или в производстве лакокрасочных материалов. Два варианта получения таких композитов схематически представлены на рис. 56 и рис. 57.

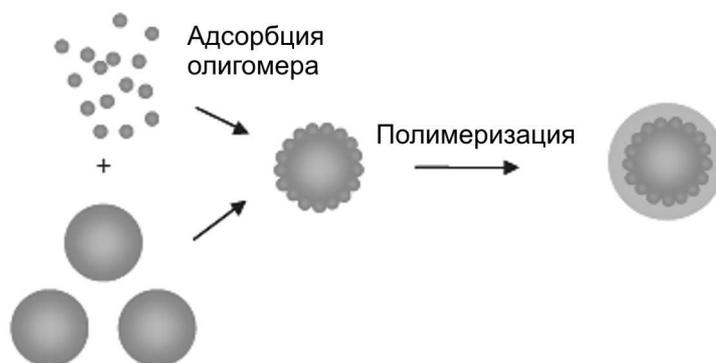


Рис. 56. Газофазный синтез композита типа ядро-оболочка

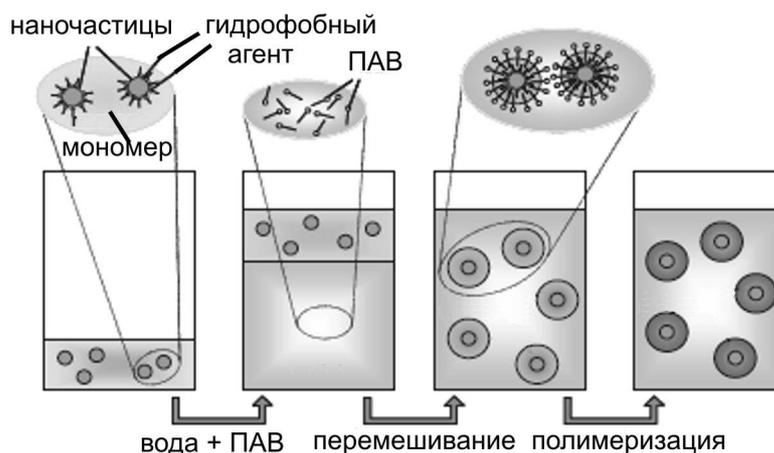


Рис. 57. Получение композита ядро-оболочка полимеризацией микроэмульсий

Золь-гель метод дает возможность синтезировать уникальный класс органо-силикатных композитов. Для этого используется комбинация реакций. Сетка диоксида кремния образуется в результате гидролиза и конденсации кремнийорганических соединений, в которых гидролизу подвергаются четыре связи на атом кремния, например, $\text{Si}(\text{OR})_4$, или три или даже только две связи, например, $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_2$ или $\text{R}'\text{R}''\text{Si}(\text{OR})_2$. Эта реакция проводится в среде, способной к полимеризации, например, акриловых или виниловых композиций. Если скорости реакций и гидролиза отличаются не слишком сильно друг от друга, получается композит, в котором полимеризована и неорганическая составляющая, и органическая. Достичь этого можно, применяя микроэмульсии. Кремнийорганические соединения, как правило, хорошо растворимы в органических растворителях и плохо – в воде. Это же справедливо и для типичных мономеров. Поэтому можно создать микроэмульсию, которая благодаря добавке поверхностно активных веществ будет достаточно стабильной, и с ее помощью реализовать ситуацию, при которой будет идти одновременно образование взаимно пересекающихся полимерных цепей и силикатной сетки (рис. 58).

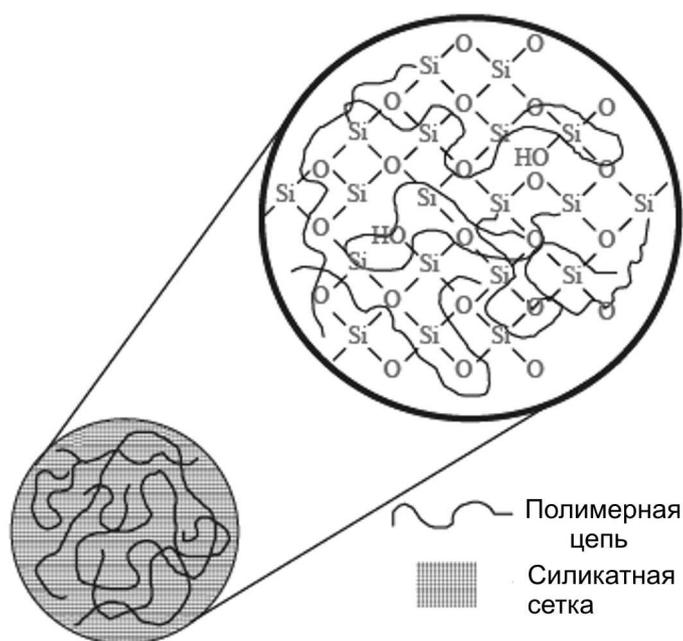


Рис. 58. Структура сетчатого силикатно-полимерного композита

5.2. КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕР – НАНОЧАСТИЦЫ

Нанокompозиты данного типа – один из типов материалов, применяемых уже сегодня в самых разных отраслях промышленности. Некоторые из этих применений перечислены в таблице 7. Применение второй фазы позволяет менять практически все свойства полимера, сохраняя его технологические преимущества, важные для массового производства.

Хорошо известно со времен Гиббса, что поверхность не является просто двумерным образованием, а изменение свойств и состава простирается на некоторое расстояние от нее. Прямое экспериментальное измерение этого расстояния трудно выполнимо, но в некоторых случаях удается наблюдать изменение свойств на десятки нм от границы раздела. Например, изменяется температура стеклования полимера. Поэтому комбинация большой площади поверхности и широкой переходной области приводит к существенному изменению свойств композита по сравнению с чистым полимером. Естественно, что влияние поверхности раздела будет наиболее заметно, когда вторая фаза вводится в полимер в виде

наночастиц разной формы Примеры таких композитов, свойства которых обсуждаются ниже, приведены на рис. 59 и рис. 60.

Таблица 7

Свойства полимерных нанокомпозитов и их применение

Свойство	Применения
Катализ	Катализаторы с увеличенным сроком службы
Механические	Упрочненные и ударостойкие полимеры
Магнитные	Запоминающие устройства высокой емкости, экраны
Электрические	Проводящие покрытия, нелинейные резисторы, экраны
Оптические	Нелинейные оптические материалы, волноводы, поляризаторы
Диффузия	Упаковка
Другие	Сенсоры, биосовместимые материалы, теплопроводящие покрытия и т. д.

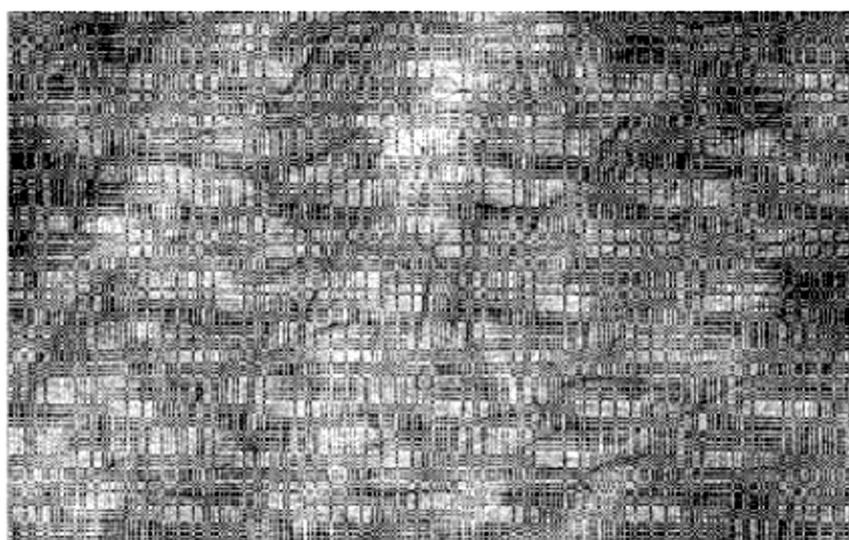


Рис. 59. Нанокомпозит глина/полиамид, полученный диспергированием глины в полимерной матрице

Пластинки глины (рис. 59) толщиной около 1 нм локально упорядочены благодаря их высокой анизотропии. Толщина слоев полимера составляет десятки нм. Источник: Н. Van Damme. Nanocomposites: The End of Compromise // In: Nanomaterials and Nanochemistry. Editors: C. Brécheignac, P. Houdy, M. Lahmani. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2007. p. 365-380

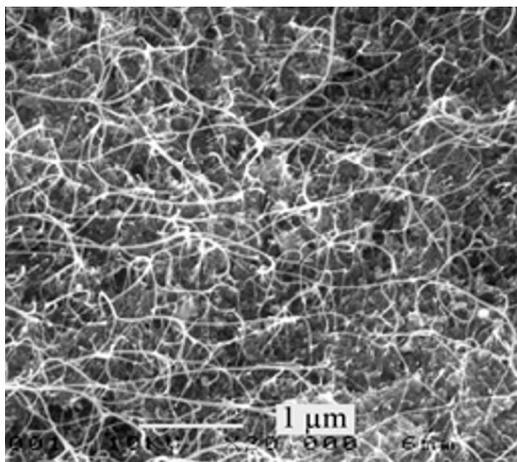


Рис. 60. Изображение нанокompозита, полученного диспергированием одностенных нанотрубок в эпоксидной матрице.

Нанотрубки на рис. 60 переплетены между собой. Источник тот же, что и на рис. 59.

Вклад границы раздела в свойства нанокompозита можно оценить следующим образом. На рис. 61 приведена зависимость площади контакта двух фаз от концентрации наполнителя, при условии, что одна из фаз имеет форму пластин. Для частиц второй фазы аналогичной формы на рис. 62 приведена зависимость среднего расстояния между пластинками в зависимости от концентрации наполнителя.

Из рисунков видно, что площадь контакта фаз в случае нанокompозитов может достигать значений $4 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{м}^3$. При этом расстояние между отдельными пластинками может составлять единицы нм. Если учесть, что размер молекул полимера может достигать один микрометр, то это означает, что присутствие наночастиц в полимере создает определенные ограничения для возможных конформаций полимерных молекул. Это проиллюстрировано на рис. 63 как возникновение «клеток».

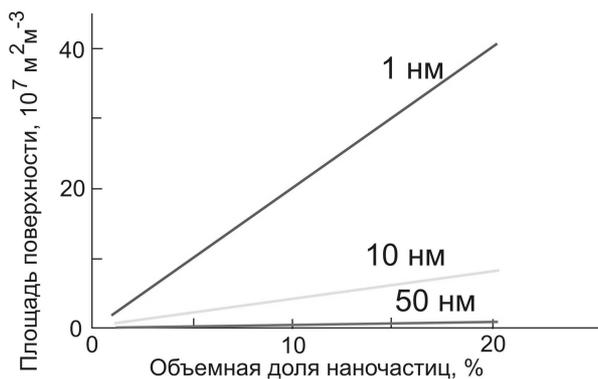


Рис. 61. Зависимость площади поверхности от объемной доли пластинок разной толщины

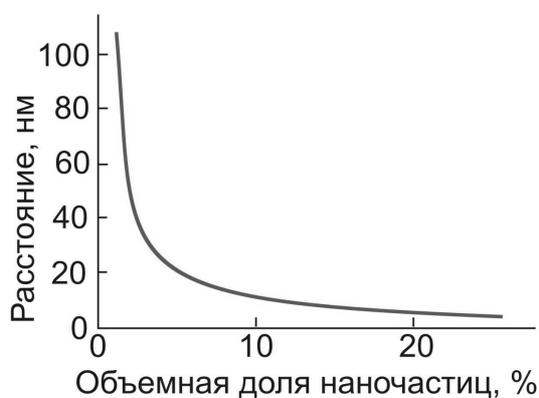


Рис. 62. Зависимость среднего расстояния между пластинками толщиной 1 нм от объемной доли наполнителя

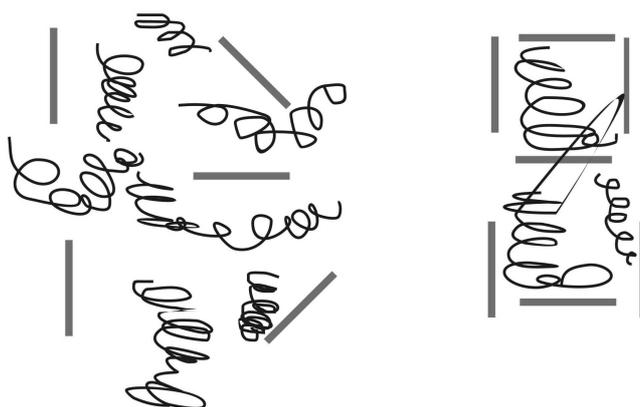


Рис. 63. Пространственное ограничение макромолекул наночастицами наполнителя в форме пластинок

Полимер оказывается «нарезанным» на малые области, которые ограничивают движение полимерных молекул из одной

области в другую и, тем, самым снижают энтропию системы. Это уменьшение энтропии тем заметнее, чем меньше расстояние между частицами наполнителя.

Пространственное ограничение влияет также на длину диффузионного пути, который становится длинным и извилистым. При введении наполнителя резко уменьшается, например, коэффициент диффузии газов через полимер. Это важно, например, для газопроницаемости полимерных материалов. Иллюстрация этого эффекта приведена на рис. 64.

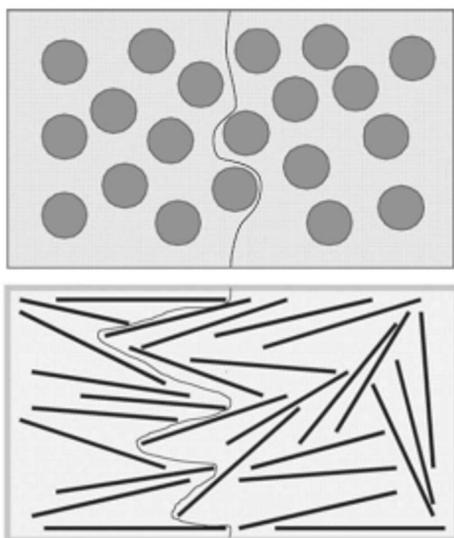


Рис. 64. Пути диффузии в композите для разных форм наночастиц

Видно, что использование наполнителя в виде пластинок, с точки зрения газопроницаемости, гораздо более эффективно, чем применение сферических частиц или нитей.

5.2.1. Взаимодействие полимер-наполнитель

Описывая свойства, можно рассматривать композит как трехфазную систему – наполнитель, полимер и переходная область, в которой наблюдается изменение свойств полимера. Экспериментальных результатов, подтверждающих эту модель, не так много, хотя можно ожидать их появления. Тем не менее, можно показать, как меняется молекулярная подвижность полимера вблизи поверхности раздела. Пример приведен на рис. 65, где показана зависимость температуры стеклования пленки полиметилметакрилата

от толщины. Пленка полимера нанесена на кремниевую подложку, покрытую слоем естественного оксида кремния.

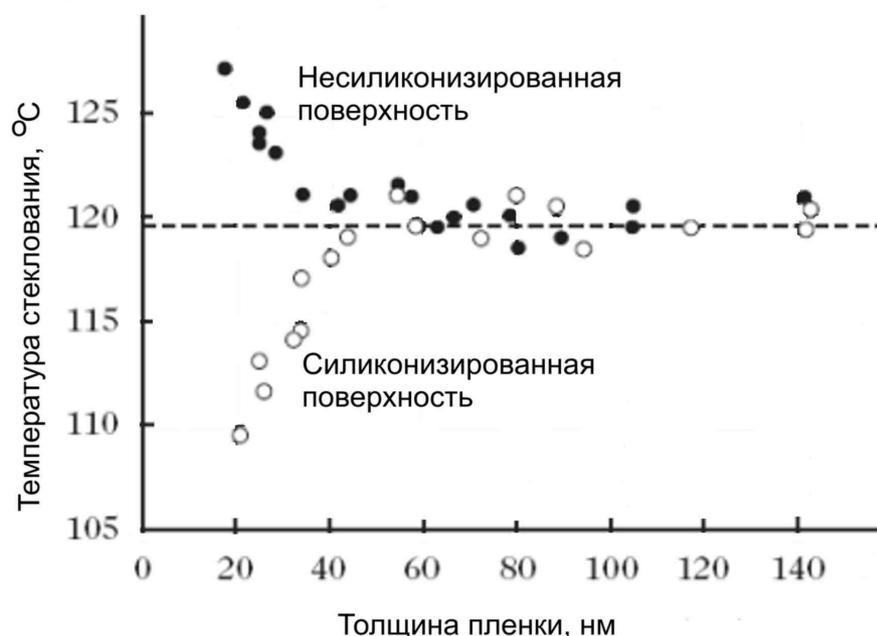


Рис. 65. Зависимость температуры стеклования пленки полиметилметакрилата от ее толщины

В одном случае поверхность подложки не подвергалась никакой обработке, и можно ожидать сильного химического взаимодействия гидроксильных групп на поверхности оксида кремния и полярных функциональных групп полиметилметакрилата. Во втором случае пленки полимера нанесены на силеконизированную неполярную поверхность оксида, слабо взаимодействующих с полярными функциональными группами полимера. В свободных полимерных пленках температура стеклования обычно уменьшается с уменьшением толщины пленки. Это связано с большей подвижностью молекул на поверхности пленки. Поведение температуры стеклования тонких пленок, нанесенных на подложку, зависит от взаимодействия между полимером и подложкой. Если взаимодействие слабое, например, с силеконизированной поверхностью, то T_g уменьшается, а если сильное – возрастает. Это можно обсуждать и в терминах смачивание – несмачивание. Во втором случае молекула предпочитает взаимодействовать с себе подобной структурой, а в первом – наоборот.

Случай слабого взаимодействия полимера с подложкой можно рассматривать как аналогичный случаю свободной пленки. При этом нет никаких доказательств того, что при уменьшении толщины пленки изменяется ее средняя плотность. Ответственными за изменение температуры стеклования считаются флуктуации плотности, которые всегда есть в некристаллическом полимере.

Из термодинамической теории флуктуаций известно, что в упругом теле с модулем сжимаемости K и объемом V величина среднеквадратичных флуктуаций объема и плотности описывается уравнением

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2 = \frac{T}{KV} \quad (91)$$

В случае слабосвязанной или свободной пленки каждая из половин пленки флуктуирует независимо от другой. Соответственно, уравнение (91) для флуктуаций толщины $D = h/2$ пленки может быть переписано в виде:

$$\left(\frac{\Delta D}{D}\right) = \left(\frac{T}{KD^3}\right)^{1/2} \quad (92)$$

Мы можем рассчитать изменение T_g с толщиной следующим образом. При температуре, выше T_g , плотность пленки меньше ρ_g . При понижении температуры плотность увеличивается в соответствии с законом линейного термического расширения, и становится равной ρ_{bulk} , которая выше, чем плотность жидкости. В стекле плотность может меняться в результате флуктуаций от

$$\rho^+ = \rho_{bulk} + \delta\rho \quad \text{до} \quad \rho^- = \rho_{bulk} - \delta\rho$$

Можно считать, что пленка будет находиться в жидком состоянии, пока флуктуации плотности будут выходить за пределы плотности твердого стекла. Эти флуктуации имеют место и в твердом стекле при температуре ниже температуры стеклования. Для того чтобы пленка находилась в стеклообразном состоянии, нижняя величина плотности ρ^- должна стать больше, чем плотность твердого

полимера. Тогда температуру стеклования свободной или слабо связанной пленки можно определить следующим образом:

$$\frac{\Delta T_g}{T_g} \approx -\frac{1}{\alpha_T} \frac{\delta \rho}{\rho_{bulk}} = -\frac{1}{\alpha_T} \left(\frac{8T}{Kh^3} \right)^{1/2} \quad (93)$$

где параметры α_T – коэффициент объемного температурного расширения, и модуль сжимаемости K принимаются такими же, как у объемного полимера. Таким образом, теория флуктуаций предсказывает, что температура стеклования свободного или слабо связанного слоя полимера будет понижаться с уменьшением толщины слоя, и это понижение

$$\frac{\Delta T_g}{T_g} \propto h^{-3/2} \quad (94)$$

Это предсказание находится в удовлетворительном согласии с экспериментом, результаты которого приведены на рис. 65.

Логика рассуждений для случая сильного взаимодействия полимера с твердой поверхностью должна быть другой. Даже, если некоторая часть молекул не взаимодействует с поверхностью, основная часть молекул или сильно адсорбирована поверхностью или даже связана с ней ковалентно. В таких слоях плотность слоя изменяется из-за вклада энергии взаимодействия. Например, молекулы полимера будут стремиться сжаться, что увеличивает плотность полимера по сравнению с объемом полимера. Этот эффект должен возрастать с ростом числа прививок макромолекулы, т. е. с ростом числа взаимодействующих с поверхностью мономеров Σ на единицу площади. Это вносит дополнительный вклад в величину модуля упругости

$$\delta K = 3T\Sigma^2 a \quad (95)$$

где a – размер молекулы мономера. При контакте с поверхностью плотность прививок в случае сильной адсорбции пропорциональна площади и равна a^{-2} , так как все мономеры, контактирующие с поверхностью, связаны с ней.

Для того чтобы оценить вклад этого эффекта в слой конечной толщины, следует учесть уменьшение Σ при движении от поверхности в направлении z , которое можно принять, например $\Sigma(z) \propto a/z$. Тогда среднее увеличение модуля упругости, рассчитанное для толщины h адсорбированного слоя равно

$$\delta K = \frac{3k_B T}{a^2 h} \quad (96)$$

Это ведет к изменению свободной энергии мономера и изменению $\delta\rho$ средней плотности по сравнению с соответствующими значениями для объемного полимера при той же самой температуре, которое может быть записано в виде

$$\frac{\delta\rho}{\rho_{bulk}} = \frac{\delta K}{K} = \frac{3k_B T}{a^2 h K} \quad (97)$$

Соответственно, для величины повышения температуры стеклования можно записать уравнение

$$\frac{\Delta T_g}{T_g} = \frac{1}{\alpha_T} \frac{\delta K}{K} = \frac{1}{\alpha_T} \frac{3k_B T}{a^2 h K} \quad (98)$$

Подставляя в (98) типичные значения для полимеров, можно получить, что увеличение T_g составляет порядка $0.1T_g$, т. е. несколько десятков градусов для сильно связанной полимерной пленки толщиной порядка 10 нм, когда величина T_g равна примерно 400 К (например, для полиметилметакрилата на рис. 65). Это находится в согласии с экспериментом. В то же время изменение модуля сжимаемости остается относительно мало, порядка 10^7 Па.

В качестве примера нанокompозитного материала с сильным взаимодействием полимера с поверхностью наполнителя мы рассмотрим нанокompозиты на основе глин.

5.2.2. Нанокompозиты глина – полимер

Семейство глин представлено огромным числом минералов. Глины относятся к слоистым алюмосиликатам, в которых непрерывный двумерный слой образован кремнекислородными

тетраэдрами, в части которых атомы кремния замещены атомами алюминия или железа. Этот тетраэдрический слой связан со слоем октаэдров, в которых атомы кислорода или гидроксильные группы координируют различные катионы, например, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , или Li^+ . Схематически упаковка в слои тетраэдров SiO_4 и октаэдров MO_6 представлены на рис. 66.



Рис. 66. Слои тетраэдров SiO_4 и октаэдров MeO_6 в структуре глин

Различают множество видов глин, среди которых наибольшее значение имеют $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ – монтмориллонит, $\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ – гекторит, $\text{M}_x(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ сапонит. В этих глинах состав изменяется в пределах $x = 0.3\text{--}1.3$.

Структура, в которой слой тетраэдров связан со слоем октаэдров, называется структурой 1:1. Толщина этой структуры равна около 0.7 нм. Если еще один слой тетраэдров соединяется с октаэдрическим слоем, то такая структура называется 2:1 и ее толщина равна 0.9 нм. Пример структуры 2:1 показан на рис. 67. Слои многогранников, как правило, не являются электрически нейтральными. Ионные замещения в кристаллической решетке октаэдров могут приводить к появлению суммарного отрицательного заряда слоя. В этом случае электронейтральность кристалла обеспечивается однозарядными ионами, локализованными между слоями.

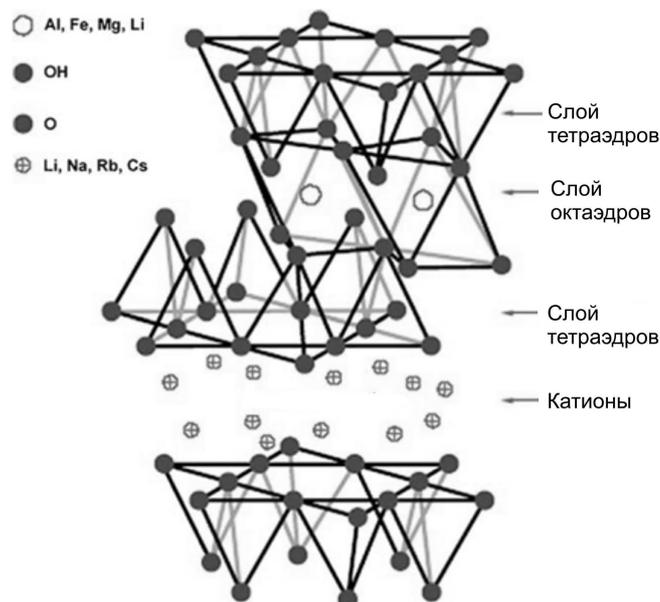


Рис. 67. Структура глины типа 2:1

В качестве заряженных частиц могут выступать негидратированные катионы, например K^+ в слюде, гидратированные катионы, например в смектитах, или непрерывный слой гидроксидов в хлоритах.

Тип слоя, его электрический заряд и природа межслоевых частиц используются для классификации различных типов глин. Каждое семейство обладает специфическими структурными и коллоидными характеристиками.

К типу глин 2:1 относятся смектиты. В смектитах в межслоевом пространстве локализован большой отрицательный электрический заряд, порядка $0.7 e$ на элементарную ячейку. Этот отрицательный заряд компенсируется гидратированными катионами, расположенными между слоями. В смектитах обычно это катионы кальция, магния или натрия. Большая энергия гидратации этих ионов способствует проникновению молекул воды в межслоевое пространство, вызывая набухание кристалла. Благодаря набуханию ионы металла могут быть замещены на другие катионы металлов или даже на органические катионы.

Каждый из отдельных слоев 2:1 имеет огромный размер по сравнению с его толщиной. В обычных глинах размер может

достигать 1 мкм, что соответствует аспектному отношению 1000. Отдельные слои очень гибкие, хотя их гибкость сильно уменьшается, когда слои собраны вместе благодаря дегидратированным катионам. Наиболее типичным представителем смектитных глин являются монтмориллониты, торговое название которых Bentonite для материала минимальной степени чистоты, и синтетическая форма которого производится под названием Laponite. Вид глины после ее набухания показан на рис. 68.

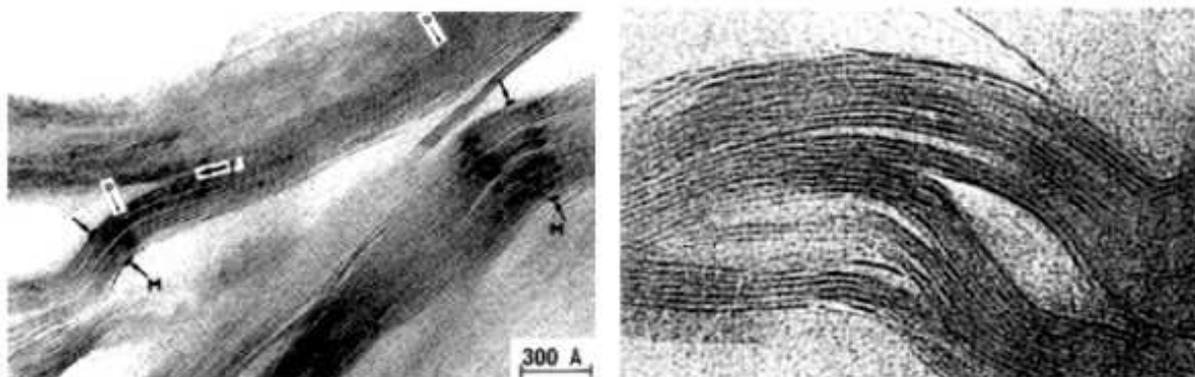


Рис. 68. Поперечное сечение глины до и после ее набухания

Слои в гидратированной глине образуют связки, которые могут далее расщепляться на отдельные слои. Для изготовления нанокompозитов необходимо расщепить все слои.

Набухание алюмосиликата может приводить к очень большому разделению отдельных слоев благодаря силам отталкивания, возникающим вследствие образования двойных электрических слоев. Этот эффект называется осмотическим набуханием.

Все природные и синтетические глины являются гидрофильными. Это означает, что получить хорошую дисперсию глины в полимере невозможно, поскольку последние обычно малополярные. Поэтому перед использованием глин в качестве нанонаполнителя для полимеров их следует модифицировать для совместимости с полимером.

Наиболее общим способом модификации является катионный обмен неорганических катионов в межслоевом пространстве на

органические катионы. Наиболее широко используются катионы алкиламмония. Стадии модификации глины алкиламмониевыми катионами показаны на рис. 69. По мере замещения катионов металла алкиламмониевыми поверхность глины становится все менее полярной. Полярность поверхности уменьшается также с ростом длины алкильного радикала. Если глина имеет высокий поверхностный заряд, конечным продуктом является парафиноподобное вещество, хорошо диспергирующееся в полимере.

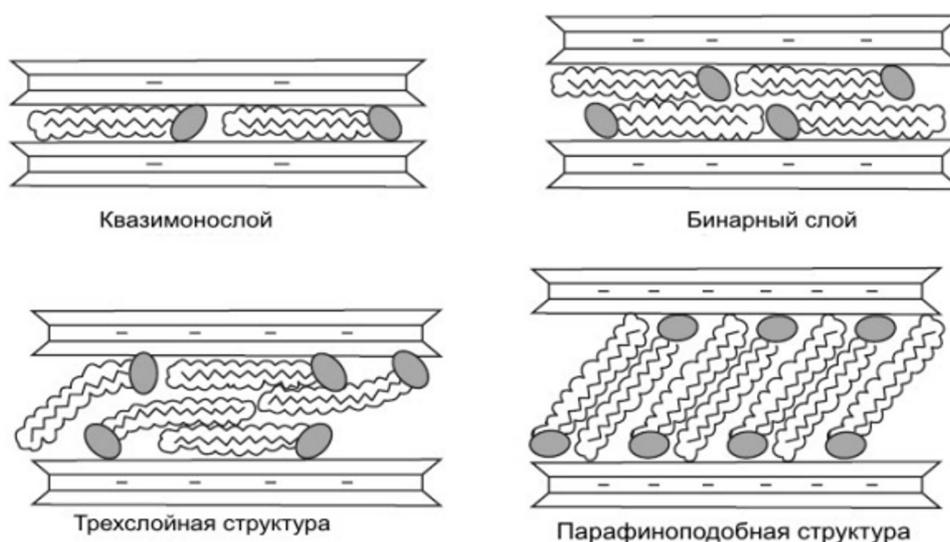


Рис. 69. Стадии замещения катионов металла на катионы алкиламмония - образования органоглин

Алкиламмониевые цепи, внедряясь между слоями, делают глину органофильной. Поверхностная энергия слоистых силикатов уменьшается благодаря присутствию алкиламмониевых цепей. Это позволяет органическим молекулам или их частям проникать в пространство между слоями. Важным параметром, определяющим свойства полимерного композита, является дисперсность получаемой системы. Очевидно, что однородное диспергирование является наилучшим с точки зрения изменения механических и термических свойств. В результате введения глины в полимерную матрицу могут образовываться три различных типа дисперсных структур (рис. 70).

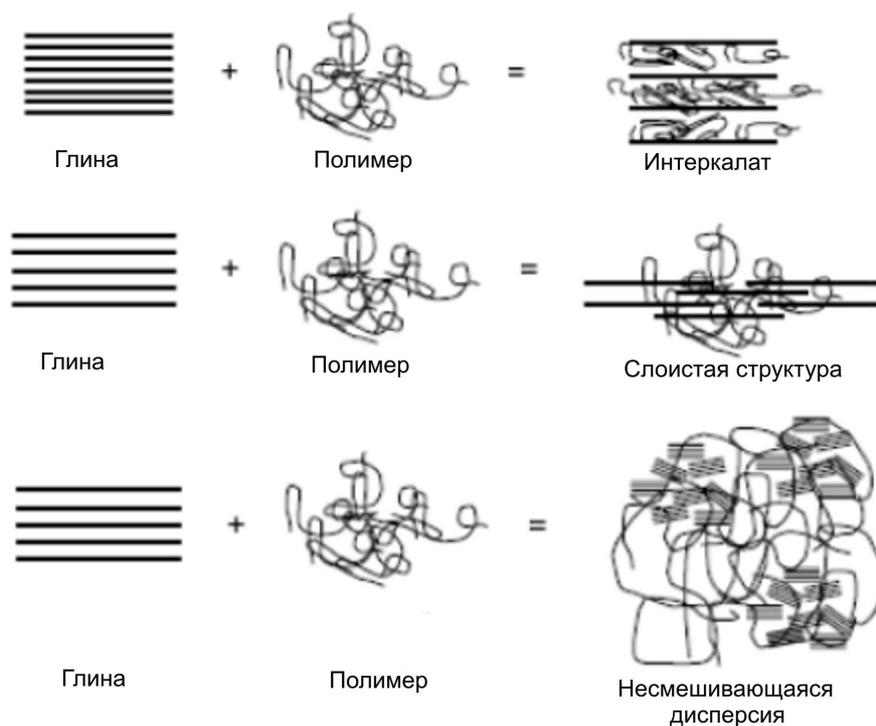


Рис. 70. Типы дисперсных структур в композитах глина-полимер

- Дисперсии внедрения (интеркалаты). Проникновение фрагментов полимерных цепей в силикатные галереи приводит к некоторому конечному расширению последних.

- Послойная дисперсия. Наблюдается хорошо упорядоченная многослойная структура с остатками слоев глины. Интенсивное проникновение полимерных цепей в силикатные галереи приводит к разупорядочению слоев глины.

- Несмешивание. Обе структуры – глины и полимера остаются неизменными, сохраняют свои индивидуальные свойства.

Факторы, которые влияют на тип дисперсии, это плотность упаковки слоев глины, длина цепи органического катиона, поверхностный заряд слоя глины, температура обработки, тип связи на границе полимер – глина.

Нанокompозиты глина-полимер могут быть получены разными методами: в зависимости от свойств полимера могут использоваться

смешивание с расплавленным полимером, полимеризация смеси и пропитка глины раствором полимера.

Термопластичные нанокомпозиты были впервые синтезированы в 1993 г. Процесс подходит только для тех полимеров, которые допускают их плавление. Технологический процесс включает в себя смешивание органоглины с расплавленным полимером, тщательное перемешивание и затем отжиг полученной смеси при температуре выше температуры стеклования полимера. При высокой температуре полимерные цепочки частично внедряются между слоями глины, хотя диаметр невозмущенной полимерной цепи (10 нм) на порядок больше чем межслойное расстояние в глине (1 нм). Предполагается, что движущей силой для проникновения полимера является высокое значение энтальпии взаимодействия полимер-глина, которое реализуется на стадиях плавления, смешивания и отжига. Так как процесс получения композита мало отличается от процесса отлива изделий из термопластов, этот метод является самым используемым в промышленности. В настоящее время изготавливаются нанокомпозиты на основе полипропилена, полиэтилена, нейлона, полистирола.

Впервые смешивание с мономером и последующая полимеризация были применены для полиамида (нейлона). В настоящее время наибольшее значение имеют эпоксидные полимеры. Схема процесса представлена на рис. 71. Для обычных эпоксидных смол имеются две возможные стратегии. В первом варианте, двухстадийном, глина набухает в мономере, а затем добавляется отверждающий реагент. Во втором, одностадийном варианте, одновременно смешиваются мономер, отвердитель и глина.

Двухстадийный процесс является более долгим, так как скорость процесса набухания глины зависит от полярности молекул мономера, условий модификации поверхности глины и температуры набухания.

Движущая сила процесса полимеризации композита зависит от полярности молекул мономера. Благодаря высокой поверхностной

энергии глины полярные молекулы мономера диффундируют в пространство между слоями вплоть до достижения равновесия. Далее вводится отвердитель, и мономер начинает реагировать с отвердителем или иницированными свободными радикалами. Реакция полимеризации, как правило, понижает полярность среды, и поэтому полимер «выдавливается» из межслойного пространства, его замещают молекулы мономера. Наиболее важным параметром при получении твердого продукта является процесс полимеризации внутри слоев (внутригалерейная полимеризация). Если скорость полимеризации внутри слоев выше, чем скорость полимеризации вне слоев, возможна деламминация глины.

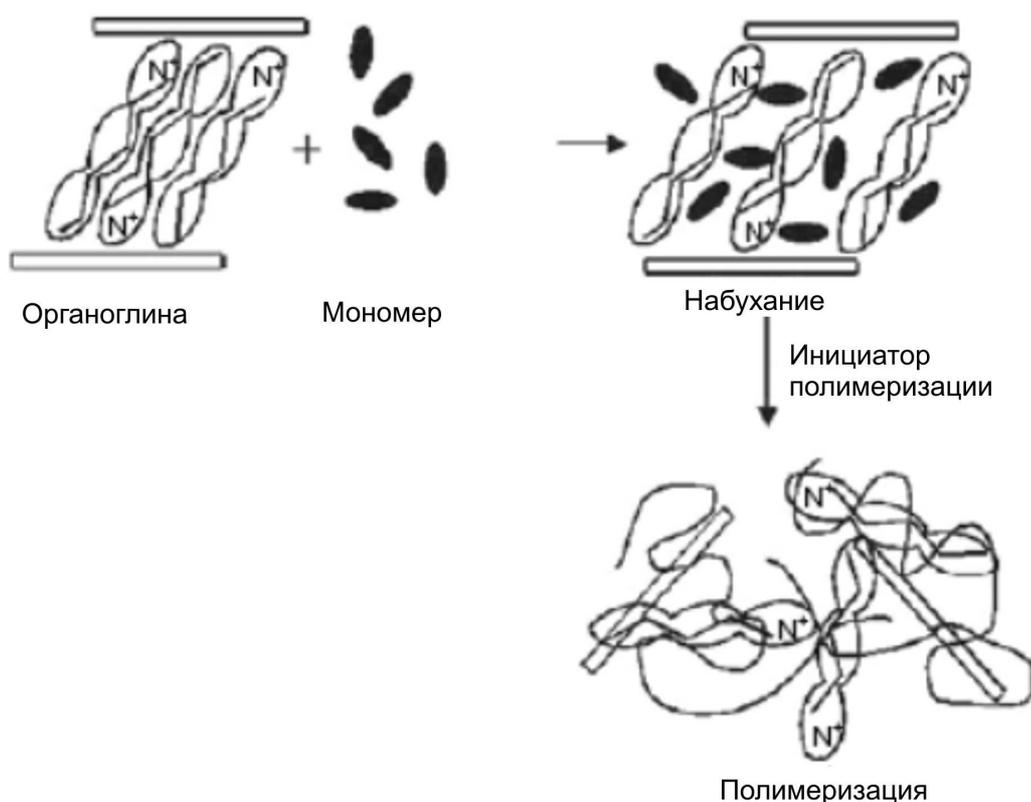


Рис. 71. Схема процесса получения композита из глины и мономера

В методе пропитки вместо мономера используется раствор полимера. Этот метод основывается на использовании растворителей, в которых, растворяется полимер и, во-вторых, набухает глина. Первая стадия заключается в набухании глины в растворителе,

обычно полярном. Затем в растворителе растворяют полимер, который проникает в пространство между слоями. Заключительная стадия заключается в испарении растворителя, обычно в вакууме. После удаления растворителя остается внедренный полимер. Движущей силой процесса является увеличение энтропии при введении полимера в растворитель, которое компенсирует уменьшение энтропии полимера при ограничении числа возможных конформаций в нанокompозите.

Преимуществом метода является возможность синтеза композитов, содержащих малополярные макромолекулы. В этом методе можно использовать также водо-растворимые полимеры – поливиниловый спирт, поливинилпирроллидин, полиэтиленоксид, полиэтиленамин и т. п. Возможно также применение самых разных растворителей, например, ацетона. Ацетон используют для внедрения эпоксидных компонентов с последующим добавлением отвердителя. Последний способ является комбинацией двух – полимеризации и пропитки.

5.2.3. Углеродные нанотрубки

До 1985 г считалось, что углерод имеет две аллотропные формы: алмаз и графит. Однако после открытия фуллеренов стали известны три аллотропные формы. Кроме этого известны многие формы углеродных материалов, таких как активированный (активный) уголь, нанотрубки, графены, углеродные волокна, стеклоуглерод и т. п. Поэтому классификация углеродных материалов, основанная только на представлениях об аллотропных модификациях, не является полной.

Фуллерены были открыты как продукт, образующийся в углеродсодержащей плазме. Их стабильность определяется химическим и пространственным строением клетчатой икосаэдрической структурой. Их еще называют бакминстеровыми фуллеренами в честь американского архитектора R. Buckminster Fuller Kroto, конструктора аналогичных зданий. Дифракционный анализ показал, что материал состоит из сферических молекул диаметром

10 Å. Кроме наиболее стабильных молекул C_{60} , используя метод масс-спектрометрии пара, было показано существование более тяжелых молекул, среди которых наиболее устойчива молекула C_{70} . Методом ЯМР было показано, что все атомы углерода в молекуле C_{60} равноценны, что согласуется с предложенной сферической конфигурацией молекулы. Строение молекулы фуллерена приведено на рис. 72.

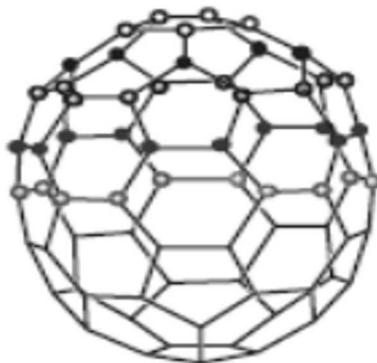


Рис. 72. Строение молекулы фуллерена

Согласно теоретическим представлениям каждая молекула семейства фуллеренов C_n состоит из 12 правильных пятиугольников и m правильных шестиугольников ($m \neq 1$), соотношение между числом которых определяется уравнением $m = (n - 20)/2$, т. е. фуллерен C_n образован $2m + 1$ атомом углерода. В соответствии с этим молекула C_{60} образована 12-ю пятиугольниками и 20-ю шестиугольниками, образующими 32 грани. Связи между двумя шестиугольниками (6, 6 – связи) слегка короче (1.40 Å), чем связи с пентагонами (6,5 – связи) – 1.46 Å. Атомы углерода образуют 60 вершин усеченного икосаэдра. Все атомы углерода в нем равноценны.

Внутренний диаметр полости в молекуле C_{60} равен 7.1 Å. Внешний диаметр молекулы можно принять равным 10.3 Å.

Каждый атом углерода в фуллеренах находится в состоянии sp^2 гибридизации, как и в графите. Однако структура фуллерена не идеально плоская, как это должно быть для данной гибридизации. Пирамидальный угол между плоскостями равен 11.6° . Поэтому связи С-С в фуллеренах изогнуты. За образование кривизны поверхности

фуллеренов ответственны пятичленные кольца. Пентагон с окружающими его пятью гексагональными кольцами образуют форму чаши. Возникающие при образовании фуллерена напряжения распределяются как можно более равномерно. Величина рассчитанных напряжений на 1 атом углерода составляет около 40 кДж/моль. С увеличением числа атомов кривизна поверхности уменьшается и приближается к структуре графена с тем отличием, что поверхность графена заканчивается оборванными связями. Когда внутрь фуллерена помещаются такие частицы, как метил радикал, атом азота или фтора они остаются в несвязанном состоянии, хотя и химически инертны. Из-за напряженности молекул фуллеренов и наличия двойных связей для фуллеренов характерны реакции присоединения, такие как циклоприсоединение, галогенирование, гидрирование и т. п. Реакции присоединения являются экзотермическими и при их проведении трудно остановиться на стадии образования моноаддукта. Обычно реакция заканчивается присоединением ко всем связям с получением стабильного продукта, содержащего насыщенные пятичленные кольца. При неполном присоединении происходит также образование пространственных изомеров.

Источником фуллеренов является сажа, которая получается при неполном сгорании или пиролизе ароматических углеводородов. Наиболее продуктивным является способ, основанный на использовании дугового разряда между графитовыми электродами. Разряд зажигают при давлении порядка 100–200 Тор в среде гелия. Для разряда используют графитовые стержни диаметром порядка 5 мм, через которые пропускают ток порядка 100 А. Для увеличения выхода фуллеренов, рекомендуется увеличивать объем реактора и использовать поток инертного газа, который отводит продукты из зоны дугового разряда. Тепло, генерируемое дугой, испаряет графит, который конденсируется в виде сажи на водоохлаждаемых стенках реактора. При оптимальных условиях разряда сажа содержит до 15 % фуллеренов, из которых 13% приходится на C_{60} и 2 % — на C_{70} .

Для отделения фуллеренов от графитовых частиц используют растворимость фуллеренов в органических растворителях, таких как толуол или хлороформ. Толуол или его аналоги являются лучшими растворителями, но их использование более рискованно из-за способности к реакциям замещения и к деградации.

Для глубокой очистки и разделения фуллеренов используется жидкостная колоночная хроматография. С помощью этого метода разделяются разные формы фуллеренов. В качестве адсорбента используется оксид алюминия или смесь оксид алюминия/активированный уголь, а жидкости – носителя смесь толуол/гексан. После разделения и очистки образцы промывают в ацетоне для того, чтобы избавиться от примесей углеводородов.

Вторым вариантом циклических структур являются углеродные нанотрубки. Для того чтобы понять образование углеродной нанотрубки, достаточно исходить из структуры листа графена (рис. 73).

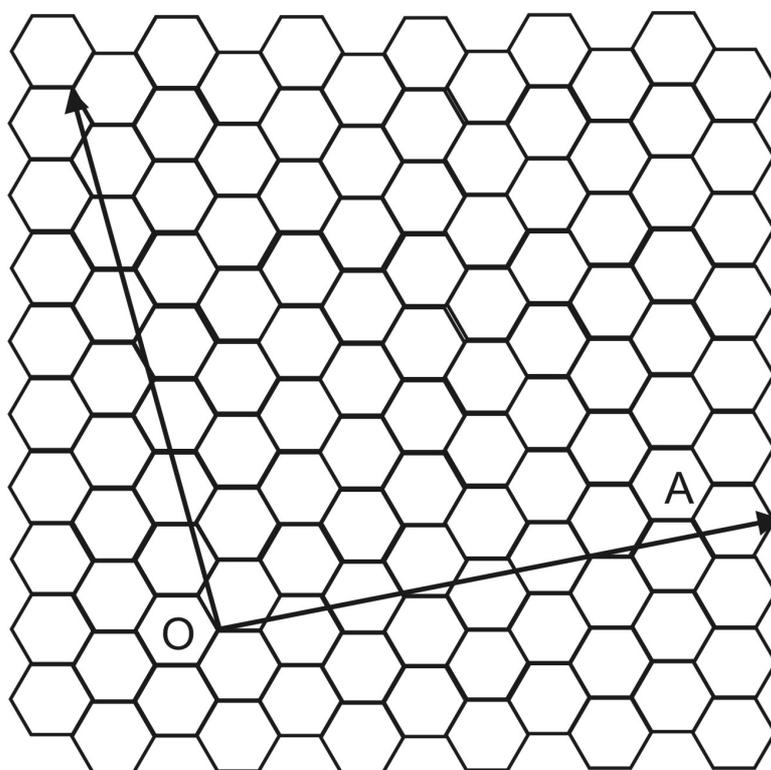


Рис. 73. Образование нанотрубки скручиванием листа графена

Нанотрубка получается скручиванием листа графена в цилиндр путем когерентного совмещения шестичленных колец, например, перпендикулярно оси ОА на рис. 73. Затем полученный цилиндр закрывается с обоих концов двумя чашами, каждая из которых является половинкой фуллерена подходящего размера. Геометрических ограничений на диаметр трубки и ее длину нет. Однако квантово-химические расчеты показывают, что трубка будет превращаться в плоский двухслойный графитоподобный лист, если ее диаметр превышает 2.5 нм. С другой стороны, интуитивно понятно, что чем меньше диаметр трубки, тем выше напряженность связей и вызванный напряжениями избыток энергии. Поэтому экспериментально самые тонкие трубки имели диаметр 0.4 нм, а наиболее распространенные трубки имеют диаметр порядка 1.4 нм. Никаких энергетических ограничений на длину трубок нет, поэтому их длина зависит только от метода получения и специфики синтеза. Длина трубок может составлять микроны и даже достигать миллиметровых размеров. Эти свойства – ограничения по диаметру и большая длина делают нанотрубки уникальным одномерным нанообъектом с гигантским аспектным отношением, недостижимым для других нанообъектов. Структура нанотрубок характеризуется двумя особенностями.

1. Все атомы углерода вовлечены в шестичленные ароматические кольца и поэтому структурно эквивалентны. Исключение составляют атомы, образующие пятичленные кольца в крышках трубок. Также как и в фуллеренах, на каждой вершине трубки находятся 30 атомов, вовлеченных в пятичленные кольца. Соответственно совершенная структура стенок обуславливает их низкую реакционную способность в отличие от вершин, которые, как и фуллерены, склонны к реакциям присоединения.

2. Хотя атомы углерода образуют ароматическую структуру, последняя не является плоской, как должна была бы быть в идеальном случае. Это означает, что гибридизация не является чисто sp^2 , а имеет примесь гибридизации sp^3 , доля которой зависит от

кривизны поверхности. Например, если радиус кривизны равен 0.35 нм, вклад sp^3 гибридизации будет таким же, как в фуллерене C_{60} и будет составлять 30 %. Это делает нанотрубки более реакционно-способными, чем графен, и обуславливает специфическую электронную структуру нанотрубок, благодаря которой они обладают интересными электрофизическими свойствами.

В зависимости от способа свертывания графенов существует три формы цилиндрических нанотрубок: ахиральные типа "кресло" (две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси трубки), ахиральные типа "зигзаг" (при параллельном положении к оси) и хиральные (любая пара сторон гексагона расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°). Указанные отличия наглядно представлены на рис. 74.

Структуры, подобные приведенным на рис. 74, состоят из одного листа графена и называются одностенными. Большинство получаемых экспериментально нанотрубок являются многостенными. Их строение более сложно, поскольку имеют место различные способы укладки графеновых слоев и морфологии их сочетания в шнуры. Можно провести аналогию между многостенными трубками и полиароматическими кристаллами. Примеры структуры многостенных трубок приведены на рис. 75.

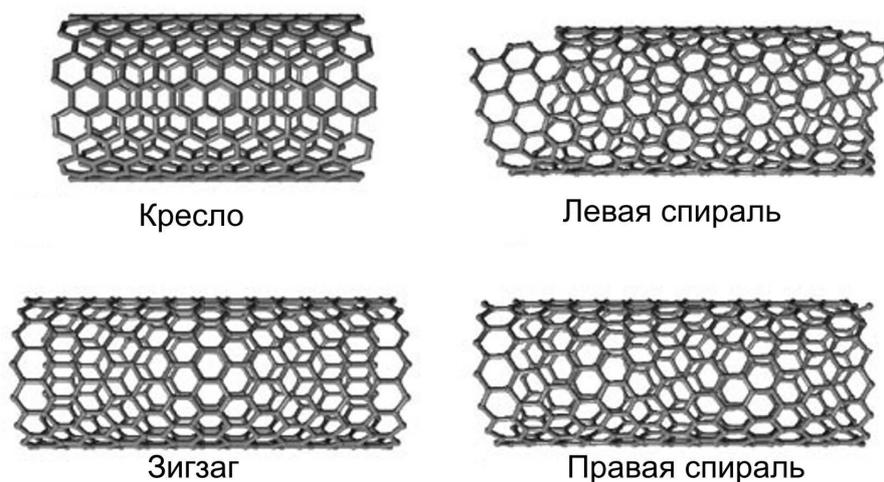


Рис. 74. Стереои́зомерия нанотрубок

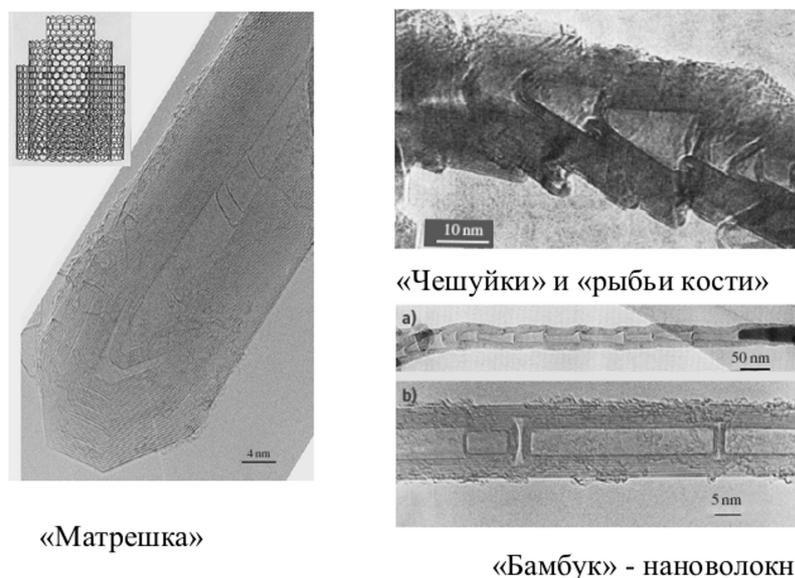


Рис. 75. Варианты строения многостенных углеродных нанотрубок

Простейший вариант многостенной трубки – концентрические трубки, устроенные подобно русской матрешке. Такие трубки получаются при электрическом разряде в отсутствие катализатора, при каталитическом крекинге углеводородов, или при диспропорционировании СО. Количество стенок или число коаксиальных трубок может быть любым. Расстояние между стенками в трубках примерно такое же, как в полиароматических кристаллах – 0,34 нм, оно отличается от межслоевого расстояния в графите – 0,335 нм. Другой вариант многостенных трубок – гранеподобные трубки, получаемые термообработкой при высокой, порядка 2500 °С, температуре в инертной атмосфере. Чешуйки графена образуют плоские переплетающиеся скопления. Они находятся под углом к оси трубки, величина которого зависит от условий получения трубок и может меняться от 0 до 90°.

Третий частый вариант заключается в появлении ограниченного числа графенов, ориентированных перпендикулярно к оси нанотрубки, образуя бамбукоподобную текстуру. Вопрос в том, можно ли назвать эти образования нанотрубками? В них больше нет единой полости, как это типично для истинных нанотрубок. Поэтому бамбукоподобные образования часто называют нановолокнами.

Предельный случай нановолокон – волокна, построенные из слоев графена, ориентированного перпендикулярно оси шнура. Такие образования называют в литературе пластинчатыми нановолокнами.

Синтез углеродных нанотрубок основывается на реакции полимеризации углеродных кластеров и молекул в присутствии катализатора. В качестве катализатора могут использоваться металлы группы железа и сплавы на их основе. Методы синтеза нанотрубок могут быть разделены на несколько групп в зависимости от метода перевода атомов углерода в газообразное состояние:

- Электродуговой синтез.
- Лазерное испарение (абляция).
- Синтез в солнечных печах.
- Каталитический крекинг.
- Синтез в пористых матрицах и пиролиз низкоразмерных волокон.
- Электрохимический синтез.

Ниже мы рассмотрим некоторые из них.

Принцип дугового метода состоит в испарении углерода в присутствии катализатора (никель, кобальт, железо, иттрий, бор, гадолиний и т. д.) в инертной атмосфере (аргон или гелий) при пониженном давлении. После зажигания дуги между двумя электродами образуется плазма, состоящая из смеси паров углерода, инертного газа и катализатора. Углерод испаряется преимущественно с анода, сделанного из графита с добавками катализатора. Скорость эрозии анода зависит от мощности дуги и других условий эксперимента. Высокая скорость эрозии не обязательно ведет к высокой производительности установки с точки зрения получения нанотрубок.

Пример реактора для получения нанотрубок приведен на рис. 76.

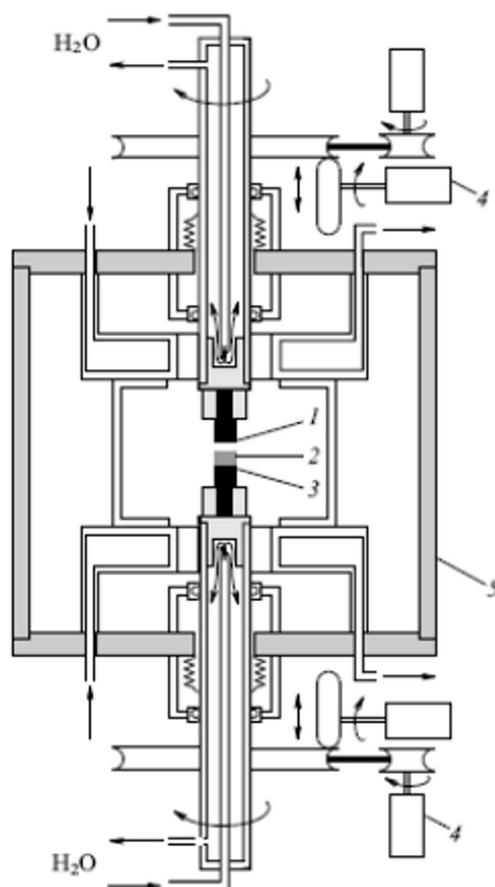


Рис. 76. Схема электродуговой установки для получения углеродных нанотрубок. 1 – графитовый анод; 2 – осадок, содержащий нанотрубки; 4 – устройство для поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 – стенка камеры

Стрелками на рисунке показаны направления прокачивания воды, используемой для охлаждения. Источник: А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки. УФН. 1997. т. 167. №9. стр. 945-972

Типичный диаметр реактора 30 см и длина около 1 м. Реактор снабжен вакуумной системой для создания предварительного разряжения, порядка 0.1 Па и для последующего поддержания рабочего давления инертного газа. Нанотрубки осаждаются на разных частях реактора: на катоде и в виде воротника вокруг катода, паутиноподобные осадки выше катода и сажа на дне и стенках реактора. Многостенные трубки образуются преимущественно в твердом осадке на катоде. Воротник и паутина содержат одностенные трубки. Образование воротника и паутины наблюдается не всегда и

зависит от условий эксперимента, в то время как катодный осадок и сажа образуются всегда.

Диаметр графитовых стержней-электродов составляет обычно несколько миллиметров. Одни авторы используют электроды одинакового размера, другие предпочитают, чтобы диаметр катода был больше диаметра анода. Реактор может быть как горизонтальным, так и вертикальным, хотя многие авторы предпочитают вертикальную конструкцию из-за симметрии по отношению к силе тяжести и конвективным потокам. Для введения катализатора в состав анода используют два метода:

1. В графитовом аноде высверливается продольное отверстие, в которое засыпают смесь графита и катализатора.

2. Анод прессуют из смеси порошков графита и катализатора. Этот способ более популярен благодаря его лучшей контролируемости и простоте.

С точки зрения выхода нанотрубок оптимизация электродугового процесса сложна из-за множества факторов, влияющих на ход процесса: тип анода (гомогенная или гетерогенная дисперсия катализатора), природа и концентрация катализатора, природа плазмообразующего газа, давление буферного газа, сила тока дуги и расстояние между электродами. Следует упомянуть также попытки использовать дуговой разряд в жидкости (в жидком азоте или в воде), для реализации которых не требуется дорогостоящее оборудование. Однако эти эксперименты не привели к использованию методов разряда в жидкости в серийном производстве нанотрубок.

Несмотря на многочисленные работы, основной недостаток синтеза нанотрубок в дуговом разряде сохраняется: получаемый продукт не состоит исключительно из нанотрубок. В продуктах присутствуют и другие формы углерода, такие как наночастицы графита, фуллерены, плохо организованные формы полиароматического углерода, аморфные нановолокна, многостенные оболочки, аморфный углерод и т. д. Кроме того, во всех осадках присутствуют остатки катализатора.

Наиболее оптимальным катализатором является смесь никеля и иттрия. При давлении гелия порядка 600 мБар, в зазоре между электродами 1 мм и токе 80 А получается наиболее высокий выход одностенных нанотрубок. Их концентрация выше в области воротника (50—70 %), чем в паутине (50 %) и в саже. Многостенные нанотрубки образуются, в основном, в катодном осадке.

С помощью эмиссионного спектрального анализа плазмы была установлена ее температура и содержание в ней разных частиц. Для нанотрубок такими важными частицами в плазме являются молекулы C_2 . В области дугового разряда имеет место большой градиент температуры (около 500 К/мм). Зона образования одностенных трубок лежит вне пределов высокотемпературной области. Молекулы C_2 присутствуют преимущественно в центре разряда вблизи катода и потому могут считаться строительными блоками для многостенных углеродных нанотрубок.

Принцип действия синтеза углеродных нанотрубок в солнечной печи основан на испарении в инертном газе смеси графита и катализатора, помещенного в тигель. Пример устройства, используемого во Франции, приведен на рис. 77. Солнечные лучи собираются плоскими зеркалами в направлении параболического зеркала, которое фокусирует свет прямо на графитовую мишень при контролируемой атмосфере. Высокая температура, порядка 4000 К, позволяет испарять углерод и катализатор. Пары захватываются нейтральным газом и конденсируются на холодных стенках экрана. Реактор состоит из бронзового основания, охлаждаемого проточной водой, на котором монтируется камера из стекла Пирекс. В основании имеются вводы для инертного газа и медного штабика, на котором крепится мишень. Мишень находится на графитовой трубке, которая играет, с одной стороны, роль теплового экрана для уменьшения радиационных потерь, а с другой – играет роль фильтра-ловушки для паров углерода, для того, чтобы избежать нанесения сажи на стенки стеклянной камеры. Графитовый тигель заполняется смесью графита и катализатора. На процесс влияет состав мишени, тип и

концентрация катализатора, скорость потока газа и его состав, а также мощность печи. Диагностика (пирометрия, оптическая эмиссионная спектроскопия) используется *in situ* для лучшего контроля процесса.

Результаты синтеза можно обобщить следующим образом. С катализатором Ni/Co при низком давлении получаемые образцы состоят, главным образом, из многостенных нанотрубок с бамбукоподобной текстурой, углеродные оболочки и немного связок одностенных нанотрубок. При более высоких давлениях получают только связки одностенных нанотрубок с небольшим количеством углеродных оболочек. С катализатором Ni/Y и при высоком давлении получают относительно длинные связки одностенных трубок.

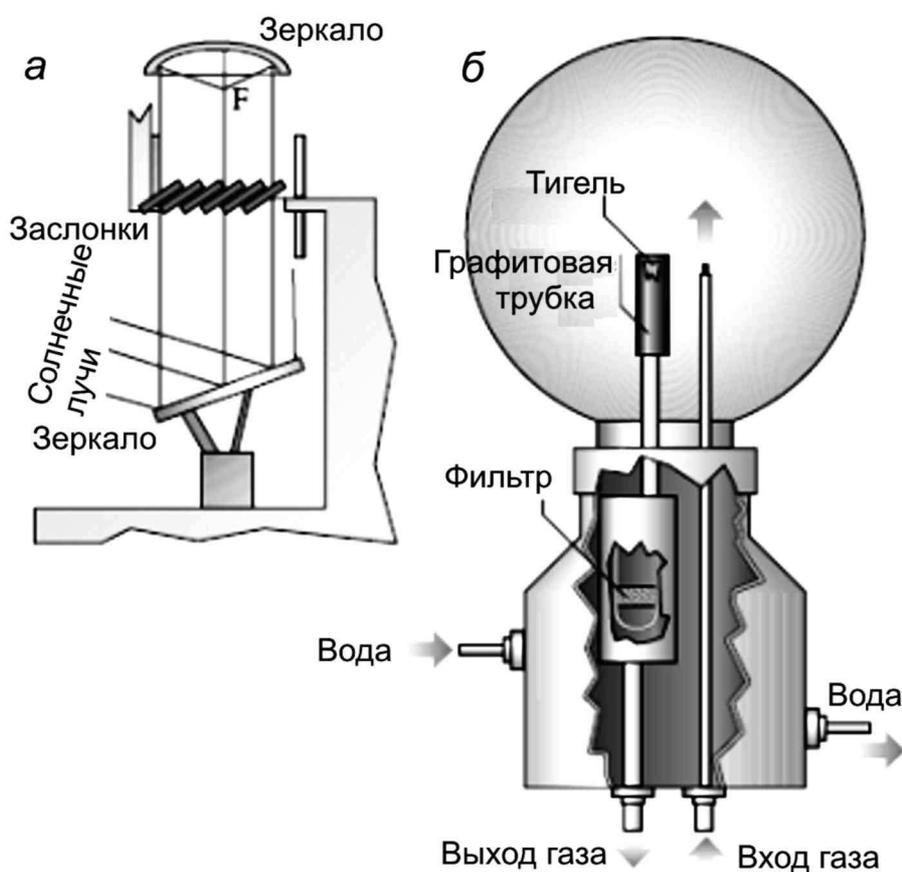


Рис. 77. Схема синтеза углеродных нанотрубок в солнечной печи в Odeilho (Франция).

а – схема сбора солнечных лучей в фокусе F; б – камера из стекла марки пирекс, помещаемая в фокус таким образом, чтобы графитовый тигель находился в точке F

Синтез легко масштабируем до производительности от 0.1–0.5 г/час до 10 г/час и, как предполагается, до 100 г/час на существующих солнечных печах.

Высокая температура, необходимая для испарения графита, может быть получена также с помощью мощного лазерного излучения. Для получения нанотрубок используют два типа устройств: на основе импульсного лазера и лазера, работающего в непрерывном режиме.

Пример установки, использующей импульсный лазер, показан на рис. 78 слева. Графитовая таблетка, содержащая катализатор, находится в центре кварцевой трубки, помещенной в печь. Температура печи поддерживается на уровне 1200 °С. Лазерный луч фокусируется на таблетку, испаряя углерод с ее поверхности. Частицы углерода захватываются потоком инертного газа и осаждаются в виде сажи на водоохлаждаемом медном коллекторе, на стенках кварцевой трубки и на задней части таблетки.

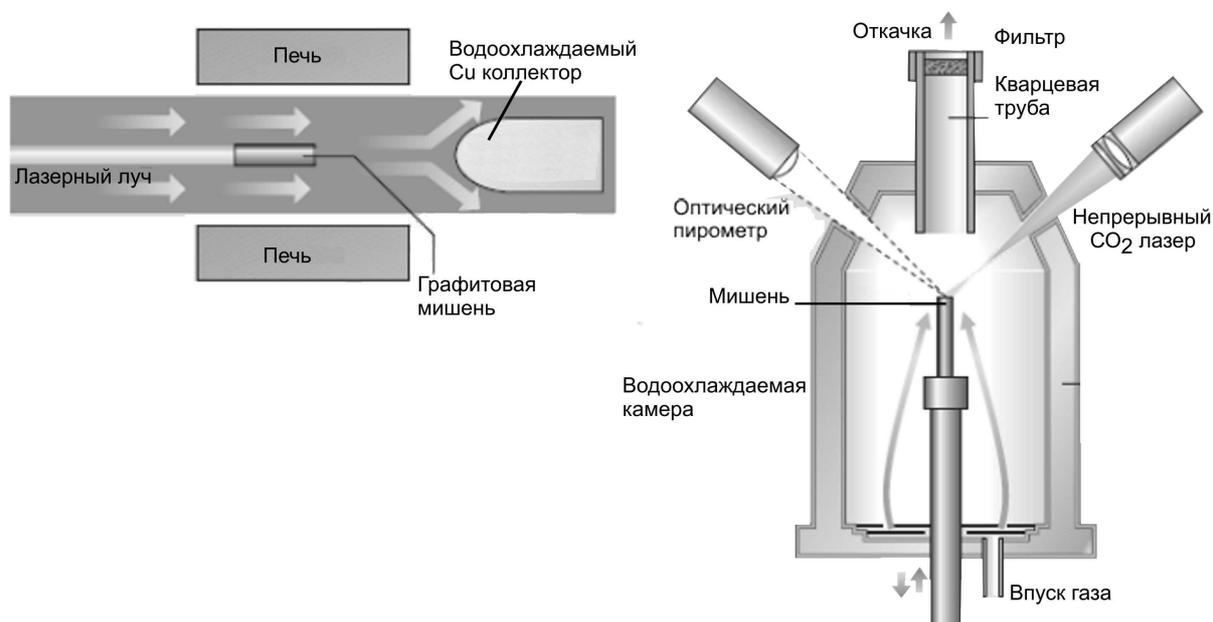


Рис. 78. Схема синтеза углеродных нанотрубок лазерным испарением

Было предпринято множество попыток улучшить процесс с точки зрения повышения производительности и выхода нанотрубок. Например, для повышения эффективности испарения в зону, где находится таблетка, вводят коаксиально еще одну кварцевую трубку

меньшего диаметра. Другое изменение касается мишени. Было установлено, что графит и катализатор испаряются с разной скоростью, так что по ходу процесса эффективность процесса синтеза нанотрубок снижается. Для подавления этого эффекта используют две мишени – одна из графита, другая – из сплава переходных металлов, т. е. катализатора. Обе мишени освещаются одновременно.

На правой части рис. 78 схематически изображена установка для испарения мишени лучом непрерывного CO₂ лазера. Мощность лазера лежит в пределах от 1000 до 1600 Вт. Температура мишени измеряется оптическим пирометром для того, чтобы регулировать мощность лазера для поддержания постоянной температуры. Газ нагревается за счет контакта с мишенью и играет роль печи, что позволяет не использовать внешнюю печь. Поток газа увлекает за собой пар, твердые частицы конденсируются на стенках реакторе и на фильтре.

Выход продукта контролируется основными параметрами: природой мишени, природой и концентрацией катализатора, природой и величиной потока газа и температурой внешней печи (если она есть). Часто в качестве параметра процесса изучают также влияние скорости охлаждения среды в области, где образуются вторичные частицы катализатора

В отсутствии катализатора в составе мишени получаемая сажа содержит в основном многостенные нанотрубки, длина которых может достигать 300 нм. Их количество и совершенство структуры зависят от температуры печи. Наиболее качественные трубки получаются при температуре 1200 °С. При более низкой температуре в печи качество нанотрубок снижается, так что нанотрубки содержат множество дефектов. Если небольшое количество катализатора, несколько процентов или меньше, в качестве которого используется сплав Ni-Co, вводится в графитовую мишень, происходит существенное изменение состава продуктов – в основном образуются одностенные нанотрубки. Выход нанотрубок зависит от типа катализатора и увеличивается с ростом температуры в печи.

Одностенные нанотрубки, получаемые при импульсном испарении достаточно однородны по величине диаметра и они самоорганизуются в канатоподобные кристаллиты диаметром от 5 до 20 нм и длиной от десятков до сотен микрометров. Концы всех трубок полностью закрыты полусферами без признаков взаимодействия с остатками катализатора.

Одной из особенностей нанотрубок, синтезируемых лазерным испарением, является их более высокая «чистота», чем при использовании других методов. Это означает меньшее содержание других форм углерода, например, аморфного углерода. Это преимущество реализуется, однако, только для тех условий синтеза, которые оптимальны с точки зрения качества нанотрубок. Если ставится задача высокого выхода продукта, то нанотрубки, изготовленные дуговым методом, в среднем будут более чистыми, чем изготовленные с помощью лазера.

Лазерное испарение является одним из трех методов, используемых для производства коммерческого продукта. Тем не менее, считается, что из-за высокой себестоимости процесса в перспективе этот метод будет неконкурентоспособен с газофазными методами синтеза.

Каталитический термический крекинг газообразных углеводородов и СО принято называть каталитическим химическим осаждением из пара (catalytic chemical vapor deposition (CCVD)). Этот процесс известен и давно применяется для получения углеродных нановолокон. Углеродные нановолокна производились как подложка для последующего выращивания больших, порядка несколько микрометров, углеродных волокон, так называемых газофазных волокон с помощью последующего нанесения углерода химическим нанесением из пара.

Синтез нанотрубок, одностенных или многостенных, методом химического осаждения из пара основан на каталитическом разложении источника углерода на малых металлических частицах или кластерах. Этот метод может быть реализован или как

гетерогенный процесс, если катализатор находится на твердой подложке, или как псевдогомогенный процесс, если он идет только в газовой фазе. В качестве катализатора используют переходные металлы, такие как железо, кобальт или никель. Схема гетерогенного процесса приведена на рис. 79.



Рис. 79. Схема гетерогенного процесса синтеза углеродных нанотрубок методом каталитического крекинга углеводородов

Гетерогенные процессы устроены просто: печь нагревается до необходимой температуры, и через нее пропускается газовый поток, который состоит из заданной пропорции углеводорода (в основном, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 или C_6H_6) в смеси с водородом или инертным газом, например, аргоном. Газ пропускается над малыми частицами переходного металла (Fe, Co, Ni). Каталитические частицы обычно наносятся на подложку распылением или каким-либо другим методом. Химическая реакция является каталитической реакцией термического крекинга



Вместо каталитического крекинга углеводородов может использоваться каталитическая реакция диспропорционирования CO.

Хотя механизм образования одностенных и многостенных трубок может быть различен, многие параметры похожим образом влияют на ход процесса: температура, время выдержки, состав газа и скорость потока и, естественно, природа и размер каталитических частиц. При заданной температуре, зависящей, главным образом, от природы катализатора и газа, каталитическое разложение имеет место на поверхности катализатора с последующим переносом газом или поверхностной диффузией образовавшихся углеродных продуктов в

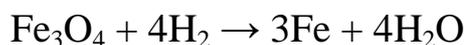
те области, где концентрация их превышает предел растворимости, и происходит осаждение. Сейчас уже твердо установлено, что для лучшего образования нанотрубок металлические частицы катализатора должны быть нанометрового размера. Эти частицы приготавливаются, в основном, химическим восстановлением соединений переходных металлов (солей или оксидов) водородом. Эта операция проводится непосредственно в реакторе как предварительная перед синтезом нанотрубок.

Поскольку нанометровый размер частиц катализатора принципиально важен, следует избегать коалесценции частиц. Для этого используют химически инертные подложки (Al_2O_3 , SiO_2 , цеолиты, MgAl_2O_4 , MgO , и т. п.), или иногда графит.

Для массового изготовления катализаторов каталитического крекинга в основном применяют метод пропитки. В этом варианте процесс крекинга состоит из четырех основных стадий: (а) пропитка подложки раствором соли (нитрата или хлорида) металла; (б) сушка и разложение соли для получения оксида каталитического металла:



(в) восстановление металла в водородосодержащей атмосфере:



и (г) разложение углеродсодержащего газа над свежеприготовленными частицами металла. Для реакции диспропорционирования СО в качестве катализатора рекомендуется использовать молибден, для углеводородов – переходные металлы группы железа. Было также показано, что смесь или сплав переходных металлов вместо чистого металла часто более предпочтительны в качестве катализаторов при получении нанотрубок с высоким выходом.

Второй, более сложный, но более эффективный метод получения катализатора – восстановление твердых растворов. Процесс начинается с приготовления твердого раствора на основе оксида каталитического металла. Например, Fe_2O_3 может быть синтезирован в виде твердого раствора с Al_2O_3 с образованием

твердого раствора $Al_{2-2x}Fe_{2x}O_3$. Часто используют также твердые растворы на основе шпинелей $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$, где $M = Fe, Co, Ni$, или твердых растворов на основе оксида магния $Mg_{1-x}M_xO$, где $M = Fe, Co$ или Ni . Твердые растворы могут быть приготовлены несколькими методами, например разложением смеси оксалатов или сжиганием нитратов в присутствии восстановителя. Благодаря гомогенности исходного твердого раствора при его восстановлении получают очень маленькие каталитические частицы металлов. Они устойчивы даже при высоких температурах, требующихся для разложения, например, метана (от 850 до 1050 °С в смеси 18 % метана с водородом). Льюисовская кислотность основы также имеет значение для эффективности процесса. Например, для катализаторов, содержащих 10 масс.% Fe, выход углеродных нанотрубок меняется в последовательности $MgO > Al_2O_3 > MgAl_2O_4$.

Гетерогенный процесс является относительно низкотемпературным по сравнению с дуговым методом или лазерным испарением: образование нанотрубок происходит обычно при температуре от 600 до 1000 °С. Благодаря низкой температуре селективность метода химического осаждения из пара для производства многостенных нанотрубок достаточно высока по отношению к аморфному углероду и частицам графита. Оба процесса – гомогенный и гетерогенный, очень чувствительны к природе и структуре катализатора, а также к условиям проведения процесса. Синтезированные этими методами трубки обычно более длинные, до нескольких сотен микрометров, чем синтезированные дуговым методом. Однако из-за низкой температуры процесса, получаемые трубки содержат много дефектов. Эти дефекты могут быть частично удалены последующим отжигом продукта в вакууме или инертной атмосфере.

Химическое осаждение из пара рассматривается как наиболее перспективный метод получения нанотрубок в промышленных масштабах. Противоречие состоит в том, что в силу давности использования процесса один и тот же продукт может называться по-

разному: углеродные волокна, наношнуры, нановолокна, а теперь – нанотрубки. По-видимому, все более ранние продукты являются многостенными нанотрубками.

Гомогенный процесс синтеза углеродных нанотрубок более правильно должен быть назван методом, использующим взвешенный катализатор. В качестве исходных веществ используются только газообразные вещества, и в реакторе в начале процесса нет никакой твердой фазы. Общий принцип тот же, что и для гетерогенного способа – разложение углеродного источника (этилен, бензол, ксилол, угарный газ и т.п.) на нанометровых частицах металла (Fe, Co, или Ni) с образованием нанотрубок. Каталитические наночастицы металла образуются прямо в реакторе в ходе процесса синтеза нанотрубок.

Типичный реактор, схематически изображенный на рис. 80, представляет собой кварцевую трубу, помещенную в печь с двумя температурными зонами.

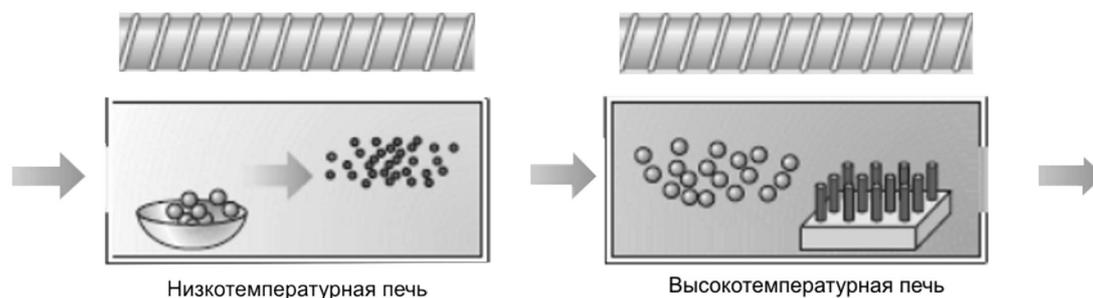


Рис. 80. Схема гомогенного процесса химического осаждения углеродных нанотрубок из пара

Газовый поток состоит из прекурсора металла, источника углерода, водорода и газа-носителя (азот, аргон или гелий). Первая температурная зона находится при более низкой температуре, чем вторая, в которой собственно и происходит образование нанотрубок при 700–1200 °С.

В качестве прекурсоров металла используют обычно летучие металлорганические соединения, такие как металлоцены, или карбонилы металлов. Вертикальная геометрия реактора является более предпочтительной для того, чтобы влияние гравитации было

симметричным для лучшего переноса твердых частиц потоком газа через реактор.

В первой зоне разлагается металлорганическое соединение с образованием наночастиц металла. Во второй зоне реактора происходит разложение соединения – источника углерода с образованием нанотрубок. Этот способ достаточно управляем, он используется также для получения углеродных нановолокон. Основной проблемой способа является трудность контроля размера наночастиц, и поэтому образование нанотрубок часто сопровождается образованием побочных продуктов – аморфного углерода, полиароматического углерода и т. п. Очень часто наблюдается образование углеродных капсул, внутри которых находятся частицы металла, когда частицы металла велики для образования нанотрубок, но еще являются эффективными катализаторами для крекинга углеводорода с образованием графеновых слоев, полностью покрывающих металл.

Факторы, которые влияют на выход нанотрубок, те же, что и для гетерогенного процесса: природа источника углерода, температура зон в реакторе, время прохода реагентов через реактор, состав и скорость потока газа-носителя. Отношение концентраций катализатора и источника углерода определяет выход продукта с точки зрения одностенных и многостенных нанотрубок, а также их длины. Процесс может быть улучшен введением в реактор некоторых соединений, например аммиака или серы. В результате могут быть получены нанотрубки, в которых часть атомов углерода замещена на атомы азота.

Масштабирование гомогенного процесса для промышленного производства также является нелегким делом из-за большого числа параметров, которые необходимо контролировать и поддерживать на заданном уровне. Критическим параметром является увеличение количества прекурсора металла, направляемого в реактор, так как это сопровождается увеличением размера частиц. Еще одной проблемой

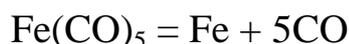
является нанесение углерода на стенки реактора, связанное с некаталитическим разложением источника углерода.

Существенным успехом стала разработка способа получения одностенных нанотрубок высокого качества и чистоты каталитическим разложением карбонила железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. В настоящее время созданы установки производительностью тонны нанотрубок в год.

Процесс происходит при высоком давлении и для него используют аббревиатуру HiPco (high-pressure CO). Он был разработан в 1998 г в Rice University. Метод использует диспропорционирование CO на железном катализаторе. Соответствующее уравнение реакции:



Катализатор образуется *in situ* за счет разложения пентакарбонила железа:



Основной недостаток реакции – ее низкая скорость. Скорость процесса пропорциональна, по крайней мере, квадрату давления CO, и поэтому для ускорения реакции применяется повышение давления. Тем не менее, даже при 30 атм только 1 молекула CO из 10000 молекул, введенных в зону реактора, превращается в нанотрубку.

Процесс может быть организован как непрерывный, и в настоящее время установки в Carbon Nanotechnologies Inc. способны работать без остановки по две недели. При этом организуется непрерывная циркуляция CO через зону реактора. Количество карбонила железа, вводимое в реактор, постоянно, его концентрация составляет примерно 1.5 ppm. Он полностью разлагается в реакторе, и потому концентрация железа в получаемых нанотрубках постоянна и составляет порядка 5 %.

Схема реактора показана на рис. 81.

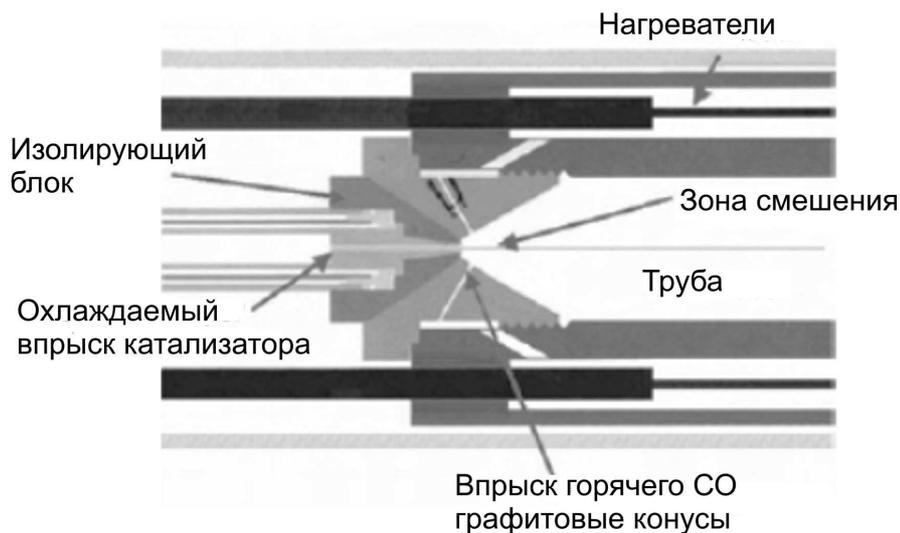


Рис. 81. Схема блока смешения компонентов в установке для каталитического синтеза углеродных нанотрубок диспропорционированием СО

Процесс устроен по замкнутому циклу, СО рециркулирует в системе с помощью компрессора. Стенки реактора сконструированы из керамики на основе оксида алюминия, выдерживающей высокие температуры и давление до 100 атм. Все высокотемпературные части изготавливаются из кварца или графита. Зона реакции представляет собой 3-х дюймовую кварцевую трубу, окруженную нагревателями. Между стенками кварцевого реактора и корпусом из керамики находится аргон под давлением чуть большим, чем давление СО во внутреннем реакторе. Смесь карбонила железа и СО инжектируется через центральное отверстие, выполненное в водоохлаждаемом медном наконечнике. Вокруг конца наконечника находится ряд отверстий, типа душевой насадки, через которые в реактор вводится горячий СО, который смешивается и нагревает газ, истекающий из каталитической насадки. Душевая насадка состоит из толстостенной графитовой трубы с шестью просверленными каналами одинакового размера. Каждый из каналов содержит резистивно нагреваемый графитовый стержень. Температура графитового стержня и температура газа определяются величиной тока через нагреватель.

Отверстия для выхода CO одинаковы и расположены под углом 30° к оси кварцевой трубы.

Карбонил железа вводится в реактор пробулькиванием CO через жидкий карбонил железа при комнатной температуре. Продукты реакции – углеродные нанотрубки и катализатор выносятся потоком газа из реактора и проходят через серию фильтров и охлаждаемых стенок, на которых осаждаются нанотрубки. Прошедший через реактор CO пропускается через адсорбционные колонны с частицами NaOH и молекулярных сит, с помощью которых удаляются CO₂ и H₂O. Далее компрессором CO возвращается обратно в реактор. Состав циркулирующей газовой смеси контролируется с помощью газовой хроматографии, с помощью которой отслеживается также присутствие посторонних примесей, например, H₂.

Стандартные условия проведения процесса – давление CO 30 атм и температура душевой насадки 1050 °C, содержание Fe(CO)₅ составляет 0,25 Тор. Отношение потоков через душевую насадку и инжектор равно 6:1. Обычно установка работает непрерывно в течение 24–72 часов. При этих условиях установка производит порядка 450 г/час одностенных нанотрубок. Выход продукта может быть оценен *in situ* по количеству образующегося в смеси CO₂. Поэтому, отслеживая количество CO₂ на выходе из реактора, можно оптимизировать условия проведения процесса с точки зрения повышения выхода продукта. Одновременное измерение также и давления карбонила железа позволяет вычислить атомную концентрацию углерода в конечной смеси нанотрубок и железа в соответствии с уравнением.

$$Выход = \frac{P(CO_2)}{P(CO_2) + \frac{1}{7}P(Fe(CO)_5)} \quad (98)$$

Множитель 1/7 учитывает разбавление карбонила железа в 7 раз при входе в реактор.

Самоподдерживающиеся твердотельные реакции широко используются для синтеза пигментов, компонентов керамики и т. п. В отличие от медленных реакций, при течении самоподдерживающихся

реакций температура смеси повышается до порядка 1000 °С в течение очень короткого времени. Синтез нанотрубок был реализован, используя самоподдерживающуюся реакцию хлоруглеводородов с ацетиленом лития в присутствии хлорида кобальта (II) как катализатора. Химическая реакция может быть записана в виде:

$C_2Cl_6 + 3Li_2C_2 \rightarrow 8C + 6LiCl$. Основываясь на данных по энтальпии реакции и теплоемкостям реагентов и продуктов можно рассчитать максимальную температуру, развиваемую в ходе реакции. Она составляет 2300 К. Самоподдерживающаяся реакция может быть запущена с помощью горящего шнура. При добавлении 5 мол.% хлорида кобальта по отношению к углероду в результате реакции получаются одностенные и многостенные нанотрубки вместе с кобальтовыми частицами, покрытыми графитом. Некоторые из многостенных трубок имеют длину до 50 нм и более и обладают бамбукоподобной структурой. В качестве побочных продуктов получаются аморфный углерод и графит. При малой концентрации хлорида кобальта резко уменьшается выход одностенных нанотрубок, а при высокой – резко увеличивается выход графитизированных частиц кобальта. Среди хлоридов других переходных металлов только хлорид кобальта является оптимальным катализатором для образования нанотрубок, хотя хлориды железа и никеля также способствуют образованию нанотрубок, но с гораздо меньшим выходом. Если же катализатор отсутствует, при реакции образуются только частицы аморфного углерода и графита.

Не исключено, что при оптимизации процесса, метод самоподдерживающегося синтеза может быть использован для промышленного производства нанотрубок.

Способ синтеза нанотрубок в пористых матрицах заведомо не годится для массового производства нанотрубок, но чрезвычайно полезен для синтеза разнообразных электронных устройств, использующих углеродные нанотрубки. Этот способ является, наряду с дуговым, тем способом, который позволяет получать нанотрубки в отсутствие катализатора. Поэтому получаемые нанотрубки не

загрязнены частицами катализатора. Второе преимущество – возможность получения упорядоченно уложенных нанотрубок. Однако для этого необходимо удаление исходной матрицы растворением.

Принцип метода состоит в нанесении твердого углерода методом химического нанесения из пара на стенки подходящей пористой среды, поры которой представляют собой параллельные потоку газа каналы. В качестве подложки могут использоваться пористый оксид алюминия, цеолиты и т. п. материалы. Механизм образования нанотрубок заключается в формировании слоев графена на стенках среды, который далее образует нанотрубки. При этом получаются как одностенные нанотрубки, так и многостенные нанотрубки, но исключительно концентрического типа. Самые маленькие нанотрубки, диаметром 0.4 нм были получены именно этим методом. Длина нанотрубок целиком определяется длиной пор, т. е. толщиной пористой подложки.

Основное преимущество метода – чистота получаемых трубок (отсутствие следов катализатора и других форм углерода). С другой стороны, нанотрубки получаются открытыми с обоих концов, что может быть их недостатком или преимуществом в зависимости от применения. Открытость трубок делает их химически менее устойчивыми по отношению ко многим реагентам, например, к кислотам.

Давно известно, что при производстве керамики в ней часто присутствуют частицы углерода, захваченные керамикой в печи спекания. Эти углеродные частицы могут содержать фуллерены или короткие многостенные углеродные трубки. Углеродные материалы могут быть легко получены термическим разложением полимера. Использование полимера в качестве прекурсора имеет то преимущество, что геометрическая форма полимера определяет форму продукта. Схема процесса приведена на рис. 82.



Рис. 82. Схема получения нанотрубок пиролизом полимера

Особенно просто изготовить нанотрубки разложением полимера, заполняющего поры какой-либо матрицы. В качестве полимера может быть взят полиакрилонитрил, который легко превращается в углерод при повышенной температуре. Полиакрилонитрил может быть получен полимеризацией непосредственно в порах с образованием полимерных нанотрубок из-за изменения объема при полимеризации. При последующей термообработке нанотрубки полиакрилонитрила превращаются в ориентированные углеродные нанотрубки.

В качестве исходного вещества для получения нанотрубок может быть взят фуллерен. Такого рода нанотрубки были получены, например, в порах оксида алюминия с плотностью пор 10^{11} каналов/см². Для пропитки фуллереном пористая подложка многократно окунается в раствор фуллерена в толуоле. После нескольких циклов окунаения и высушивания подложка выдерживается при 500 °С в течение 5 часов в атмосфере аргона, а затем охлаждается до комнатной температуры. Получаемые при этом нанотрубки могут быть отделены от матрицы растворением

последней в растворе NaOH. Нанотрубки формируют гексагональную упаковку в соответствии с симметрией каналов в оксиде алюминия. Поверхность этих трубок чистая и гладкая. Подобный метод считается многообещающим для получения нанотрубчатых структур других неорганических, органических и полимерных материалов.

Длинные нанотрубки могут быть также синтезированы твердофазным пиролизом композитных полимерных волокон, состоящих из сердцевины и оболочки. Схема процесса показана на рис. 83.

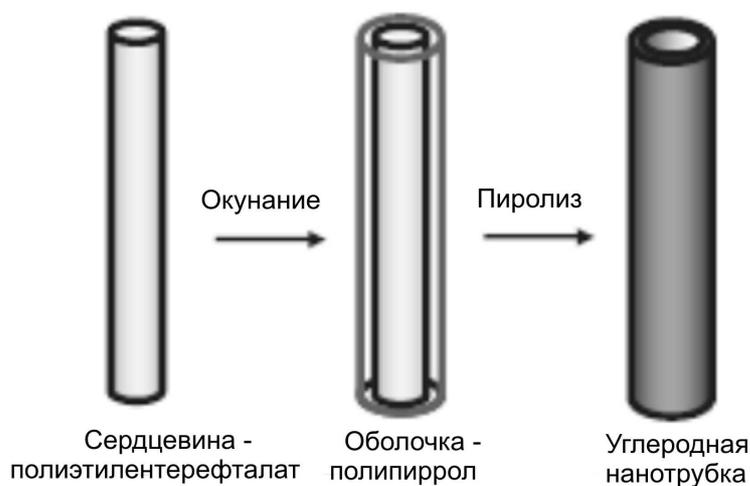


Рис. 83. Схема получения нанотрубок пиролизом полимерных волокон

Волокно состоит из термически нестойкой сердцевины, например, полиэтилентерефталата и термически гораздо более стабильной оболочки, например, проводящего полимера полипиррола. Волокно нагревается в кварцевой трубе до 1000 °С со скоростью порядка 10 К/мин в проточной (около 0.5 л/мин) атмосфере азота. При данной температуре время выдержки продукта составляет до 3 часов, затем он охлаждается до комнатной температуры. Этот метод пригоден для изготовления углеродных трубок диаметром несколько микрон или менее и длиной несколько сантиметров, в зависимости от диаметра сердцевины и

толщины оболочки. Что гораздо более важно, этим методом могут быть изготовлены хорошо упорядоченные структуры нанотрубок длиной несколько сантиметров при оптимальном подборе толщин слоев. Полипиррольная оболочка наносится вытягиванием из раствора. Число циклов покрытия определяет толщину оболочки полимера.

Наблюдения в электронном микроскопе показывают, что сердцевина начинает плавиться между 230 и 290 °С и разлагается при 390 °С, оставляя только углеродные микротрубки. Диаметр и толщина трубок непрерывно уменьшаются с ростом температуры. Поскольку полипиррол термически более стабилен, чем полиэтилентерефталат, углеродная трубка образуется, в основном, из полипиррола. Трубки, приготовленные при 1000 °С, имеют аморфную структуру. При последующей обработке при 1000–2400 °С неупорядоченный аморфный углерод постепенно превращается в высокоориентированный графит.

В некоторых случаях возможно получение нанотрубок прямым разложением полимера. В качестве прекурсора используется прозрачная коричневая смола, получаемая взаимодействием безводной лимонной кислоты и этиленгликоля в молярном соотношении 1:4. Смола выдерживается при 400 °С в течение 8 часов в лодочке из оксида алюминия с последующим охлаждением до комнатной температуры. При таком процессе получают многостенные нанотрубки с диаметром от 5 до 20 нм и длиной до 1 мкм. Кроме нанотрубок при пиролизе образуются частицы графита и аморфные слоистые частицы углерода. При нагревании до 400 °С одновременно протекают несколько конкурирующих процессов: образование СО и СО₂, углеродных нанотрубок, графитовых частиц и аморфного углерода. Рост нанотрубок при пиролизе проходит в условиях, далеких от равновесия. При разложении полимера, несомненно, возникают оборванные связи углерода, которые должны реагировать между собой.

Простые условия синтеза при осуществлении данного процесса, отсутствие катализатора и невысокая температура выдержки на воздухе являются привлекательными для массового производства нанотрубок. Было показано, что нанотрубки образуются и при проведении процесса разложения полимера в инертной атмосфере или в вакууме. Способ также позволяет использовать другие органические полимеры или большие углеводороды и катализатор. В этом типе реакций нанотрубки образуются вместе с металлическим катализатором. Нанотрубки могут быть легко отделены от смеси продуктов и катализатора кислотной обработкой или окислением.

Сравнительно недавно было показано, что разложение полиэтилена в присутствии никеля как катализатора является эффективным методом для получения больших количеств многостенных нанотрубок с морфологией «рыбьей кости». Содержание никеля в продукте менее 15 % по массе. Никель может быть полностью удален прогревом композита в вакууме при 2800 °С. Полученные трубки имеют внутренний диаметр 9–12 нм, внешний 40–50 нм и длину в несколько микрометров. Трубки состоят из почти прямолинейных частей длиной 100–300 нм, повернутых друг относительно друга. Размеры и форма наиболее широких участков коррелируют с размером и формой никелевых частиц, которые в большинстве случаев находятся на концах нанотрубок.

Механизм роста нанотрубок до конца не ясен до сих пор. Тот факт, что условия, при которых нанотрубки получают в разных методах, очень разные, также как и исходные реагенты, говорит о том, что механизмов роста может быть несколько. Другое обстоятельство состоит в том, что процессы очень быстрые и сильно неравновесные, поэтому трудно наблюдать промежуточные стадии роста нанотрубок. Ясно только, что во всех случаях рост связан с насыщением оборванных химических связей, существующих в углеродных фрагментах того или иного состава.

Случаев некаталитического роста нанотрубок не так много – нанесение многостенных трубок на катод электрической дуги и

пиролитическое нанесение графита в пористую среду. Что является зародышем для роста нанотрубок, неясно до сих пор, но если он возник, то дальнейший рост может происходить, например, в дуге, путем прямого внедрения молекул C_2 в графеновую структуру.

Механизмы каталитического роста более разнообразны. Соответственно, и гипотез, объясняющих рост нанотрубок, тоже множество. Среди них есть такие, которые не имеют ни одного экспериментального подтверждения. Например, предполагается, что оборванные связи растущей нанотрубки насыщаются движущейся наночастицей катализатора или даже отдельным атомом катализатора.

Из множества результатов следует, что для роста нанотрубок, вероятно, наиболее важны термодинамические условия (прежде всего, температура), размер частиц катализатора и присутствие подложки. Именно величина температуры отличает метод химического осаждения из пара от методов, использующих в качестве источника твердый углерод.

Низкие температуры, ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$, характерны для метода химического осаждения из пара. Эти условия таковы, что катализатор находится в твердом состоянии. Наношнур, являющийся зародышем нанотрубки, вероятно, образуется по механизму пар – жидкость – твердое, в котором реализуются три последовательных стадии: (а) адсорбция и разложение углеродсодержащих частиц на поверхности катализатора; (б) растворение и диффузия углеродных частиц в катализаторе и (в) конденсация частиц углерода как фрагментов стенок нанотрубки. Текстура углеродных наночастиц определяется ориентацией граней нанокристалла, как это схематически показано на рис. 84. Этот механизм может обеспечить рост как многостенных нанотрубок, так и таблеточных волокон.

Если условия проведения процесса таковы, что катализатор находится в виде жидкой капли или из-за высокой температуры процесса, или из-за низкой температуры плавления металла, механизм роста нанотрубок может быть тем же. Однако в этом

случае ориентирующие грани отсутствуют. Условия минимизации энергии будут стремиться расположить графеновые слои перпендикулярно оси роста.

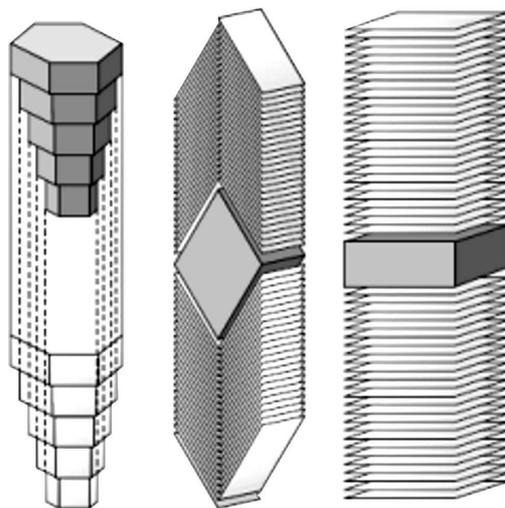


Рис. 84. Влияние текстуры наночастицы катализатора на морфологию углеродных частиц

Когда катализатор насыщается углеродом, он способен отдавать его малыми порциями, не проявляя при этом каталитической активности до тех пор, пока не возникнет большое пересыщение, и создадутся условия для роста нанотрубки. Так ли это на самом деле, неясно. Ясно только, что согласно этому механизму одна наночастица катализатора производит одну наночастицу углерода той или иной формы. Это объясняет, почему для получения одностенных нанотрубок необходимо строго контролировать размер частиц катализатора. Только наночастицы размером менее 2 нм способны производить одностенные трубки.

Вторая специфика метода химического осаждения из пара, следующая из рассматриваемого механизма роста, состоит в том, что процесс роста эффективен вдоль всей изотермической зоны реактора, в которой имеется постоянный источник углерода. Поэтому, чем длиннее изотермическая зона, тем более длинные нанотрубки могут быть получены в ней. Это объясняет, почему нанотрубки, полученные методом химического осаждения из пара, могут быть гораздо

длиннее, чем полученные методами, использующими в качестве источника твердый углерод.

Растущие чашки обычно содержат внутри частицу металла. Полностью металл находится в чашке или нет, зависит от локальной геометрии контакта катализатор-подложка и формы чашки. Иногда следует учесть, что капля металла может находиться в жидком состоянии. Соответственно, жидкая частица металла может захватываться растущей нанотрубкой. Поэтому возможны два случая взаимодействия катализатора и нанотрубки (рис. 85).

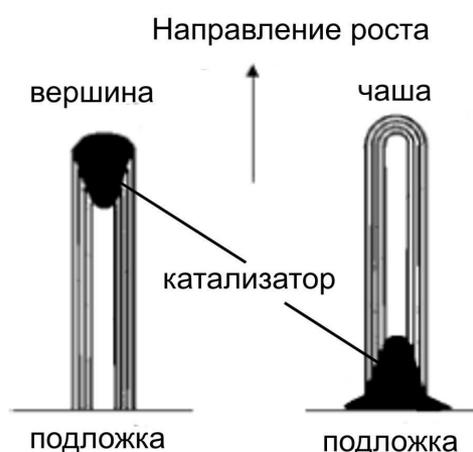


Рис. 85. Взаимное положение нанотрубки и катализатора

В первом случае нанотрубка захватывает наночастицу катализатора, оставаясь прикрепленной к подложке. Нанотрубка растет сверху благодаря диффузии углеродных частиц по катализатору. Во втором случае катализатор остается прикрепленным к подложке, а на нанотрубке на первой стадии роста формируется фуллереноподобная чаша. Рост нанотрубки происходит снизу. Электронно-микроскопические наблюдения показывают, что реализация того или иного механизма роста зависит от типа подложки и катализатора и условий проведения процесса.

Форма частицы металла определяет форму чаши на начальной стадии роста нанотрубки. Соответственно, можно говорить о механизмах вершинного роста, когда металл не полностью покрыт чашей нанотрубки и о росте на металле как на основании трубки. Тубулярный рост трубок состоит в заполнении пространства под

крышкой в результате диффузии частиц углерода. При этом крышка непрерывно поднимается по мере роста трубки. Рост бамбукоподобной структуры связан с периодическим повторением возникновения на поверхности новых чашек. Возможно, они возникают из-за жидкого состояния металла.

Высокотемпературные методы основаны на испарении твердого углерода. Механизм формирования нанотрубок из газообразного углерода приведен на рис. 86.

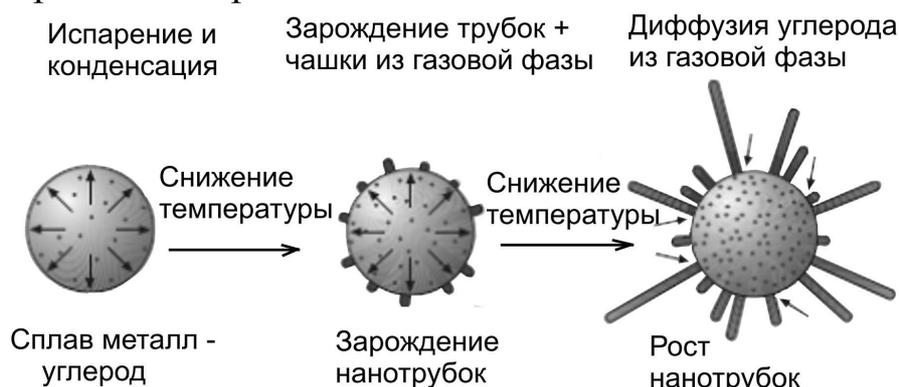


Рис. 86. Схема каталитического роста нанотрубок из высокотемпературного пара

При высокой температуре, несколько тысяч градусов, испаряются и углерод и катализатор. Одностенные нанотрубки не образуются в области наиболее высоких температур, в противоположность многостенным трубкам, которые в дуговом методе образуются на катоде. Газовая среда состоит из смеси атомов и радикалов, которые могут совместно конденсироваться в одну и ту же каплю. Капля на начальной стадии процесса будет жидкой. На некотором расстоянии от зоны атомизации среда состоит из капель сплава углерод-металл, вторичных молекул углерода, таких как C_2 , и более сложных молекул таких как кораннулен (corannulene), состоящей из центрального пятичленного цикла, окруженного пятью пятиугольниками. Преимущественное образование таких молекул объясняется объединением атомов углерода в пятичленный цикл, поскольку это самый быстрый путь насытить ненасыщенные связи и при этом иметь места для присоединения других атомов углерода или молекул C_2 . Тем не менее, наиболее устойчивыми циклами являются

шестичленные. Такие образования из пятичленных колец можно рассматривать как зародыши фуллеренов. Фуллерены всегда образуются при высокотемпературном синтезе, даже если процесс оптимизирован для получения одностенных нанотрубок.

Важным обстоятельством является пересыщение капель металла углеродом. Снижение температуры вне зоны испарения ведет к выделению углерода из капель. Когда при распаде пересыщенного раствора «внутренние» атомы углерода достигают поверхности каталитической частицы, они встречаются с «внешними» углеродными частицами, в том числе с кораннуленом, который является частью будущей крышки нанотрубки. Образовавшись из крышки, нанотрубка будет далее расти как за счет «внутренних» атомов углерода, так и за счет «внешних» частиц диффундирующих по поверхности к точке роста нанотрубки. Даже если нанотрубка уже закрыта крышкой, она все еще может расти за счет встраивания в нее молекул C_2 . Появление на частице никеля слоя карбида иттрия, в котором расстояние С-С такое же, как в графене, и существование которого было доказано экспериментально, играет роль стабилизатора поверхности нанотрубка – катализатор. Это объясняет высокий выход одностенных нанотрубок при использовании никель-иттриевого катализатора.

Основное различие между низкотемпературным и высокотемпературным синтезом состоит в том, что при высоких температурах нанотрубки образуются на относительно больших (10–50 нм) частицах катализатора. Поэтому ни размер, ни распределение частиц катализатора по размерам в этом случае не является критическим, как это имеет место при низкотемпературном росте. При низкотемпературном синтезе большие наночастицы являются катализатором образования больших углеродных частиц – аморфного углерода, оболочек и т. п. Эти различия объясняют, почему более однородные одностенные трубки получаются при высокотемпературном синтезе. Почему при этом получаются трубки диаметром 1.4 нм – вопрос устойчивости. Одностенные трубки

диаметром более 2.5 нм нестабильны. С другой стороны, при уменьшении диаметра трубки в ней растут напряжения, поэтому диаметр 1.4 нм – результат энергетического компромисса.

Другое отличие высокотемпературного процесса – гигантский градиент температур. Поэтому состав газовой фазы вокруг капель меняется также очень быстро. Это объясняет, почему в этом случае нанотрубки много короче, чем в методе химического осаждения из пара. С точки зрения коммерциализации процесса, в методе химического осаждения из пара катализатор может быть восстановлен, в высокотемпературном методе он расходуется по мере протекания процесса.

Для применения в качестве наполнителей в нанокompозитах нанотрубки должны быть очищены, а их поверхность – химически модифицирована.

После проведения процесса синтеза нанотрубки следует отделить от катализатора и носителя. Если в качестве носителя катализатора в методе химического осаждения из пара используются твердые растворы на основе MgO, нанотрубки легко отделяются растворением оксида, например, в разбавленной соляной кислоте. Когда в качестве носителя используются более стойкие Al₂O₃ или SiO₂, требуются более агрессивные реагенты, такие как щелочные растворы или плавиковая кислота в случае SiO₂.

Все эти реагенты не способствуют очистке нанотрубок от углеродных примесей, таких как аморфный углерод, частицы графита, оболочки и т. п. Сильно окисляющие реагенты, такие как кислород воздуха, при повышенной температуре, растворы HNO₃, KMnO₄, H₂O₂ позволяют удалить большинство нежелательных форм углерода, однако при этом резко снижается выход нанотрубок, которые, к тому же, часто повреждаются.

Использование твердых растворов на основе MgO, таких как MgCoO согласно некоторым данным позволяет получить практически чистые одностенные и двустенные нанотрубки быстрой и простой отмывкой в растворе соляной кислоты.

При любом методе получения нанотрубок продукты синтеза состоят из разных форм углерода, таких как частицы графита, аморфного углерода, фуллеренов, частиц катализатора. В зависимости от метода получения частицы катализатора могут быть, как встроены в структуру продукта, так и представлять собой изолированные частицы. Поэтому для получения чистых нанотрубок требуется глубокая очистка продукта. Методы очистки могут быть разделены на четыре группы: (1) кислотное окисление, (2) газофазное окисление, (3) фильтрование и хроматография и (4) их комбинация.

В качестве первой стадии очистки обычно используется экстракция. Используя в качестве растворителя бензол или толуол, из продукта удаляют все растворимые продукты, например, фуллерены. При кислотной обработке исходный продукт обрабатывается в горячей азотной кислоте для того, чтобы окислить металл и аморфный углерод. Характеристики процесса, такие как концентрация кислоты и температура и время, мало влияют на качество получаемого продукта. Обычно, при кислотной обработке нанотрубок в результате окисления наиболее реакционно-способные атомы трубок превращаются в карбоксильные группы (рис. 87).

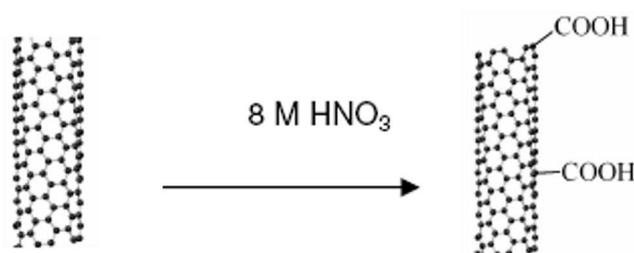


Рис. 87. Окисление нанотрубок концентрированной азотной кислотой

Функциональные группы вызывают несовершенство структуры нанотрубок. Иногда их появление полезно, например, если нанотрубки предполагается использовать как наполнитель для полимера, иногда – нет, если, например, предполагается использовать нанотрубки в наноэлектронных устройствах. Для кислотной обработки можно применять и другие окислители, например, смесь

HCl , Cl_2 и H_2O (хлорную воду). Для ускорения процесса очистки процесс рекомендуется вести в ультразвуковой ванне.

Газофазное окисление является наиболее распространенным методом очистки нанотрубок. Оно обычно следует за обработкой смеси продуктов в азотной кислоте, удаляющей остатки катализатора. Окисление проводят при 550°C в течение порядка 30 мин. Метод основан на том, что нанотрубки являются химически наиболее устойчивым продуктом по сравнению с другими формами углерода – одностенные трубки устойчивы в кислороде до 600°C . Иногда последовательность стадий кислородной и кислотной обработок меняют.

Микрофильтрация и хроматография, будучи малопродуктивными процессами, позволяют добиться самой высокой степени очистки и используются, например, при необходимости получения продукта, состоящего исключительно из одностенных трубок заданной хиральности.

5.2.4. Композиты полимер – углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки обладают уникальным сочетанием прочности, гибкости, жесткости при малой плотности, всего 1.8 г/см^3 . Поэтому их можно рассматривать как идеальное упрочняющее нановолокно для композитов. Эксперименты показали, что при аксиальной нагрузке нанотрубки имеют экстремально высокий модуль Юнга, порядка терапаскаля. Он увеличивается с ростом диаметра трубки и достигает 1.2 ТПа для трубок диаметром больше 1 нм . Экспериментальные значения на реальных образцах нанотрубок достигают 50 ГПа , что в несколько раз выше, чем модуль Юнга самых прочных углеродных волокон. При приложении напряжения изгиба нанотрубки показывают очень высокую упругость.

Поверхность чистых нанотрубок образована гомеоплярными насыщенными связями. Поэтому нанотрубки слабо взаимодействуют с окружением, например, плохо растворимы в разных растворителях, в том числе, в воде. Второе неприятное свойство нанотрубок заключается в том, что чистые нанотрубки образуют переплетенные

пучки, разделить которые на отдельные нанотрубки при диспергировании невозможно. Пример агломерированных нанотрубок приведен на рис. 88.

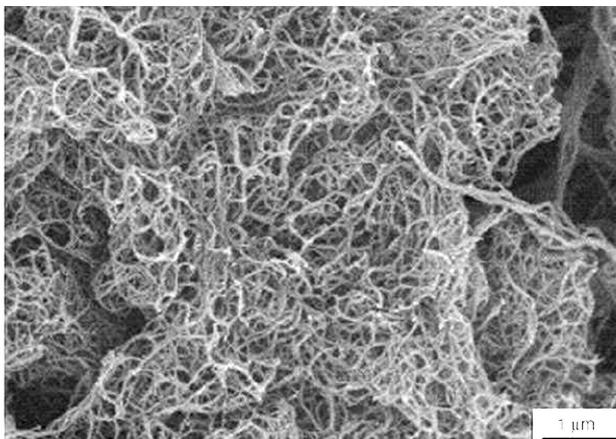


Рис. 88. Пучки синтезированных очищенных нанотрубок.

Источник: Rice University

Ниже мы покажем, что композиты из немодифицированных нанотрубок не показывают ожидаемых характеристик и причиной этого является отсутствие взаимодействия между полимером и наполнителем. Поэтому для создания композитов с высокими прочностными характеристиками необходима поверхностная модификация нанотрубок. Эффективность нанотрубок как наполнителя также зависит от того, насколько эффективно взаимодействие полимера и нанотрубки и достаточно ли оно для передачи напряжений от полимера к трубке.

Для решения этих задач применяют два подхода: химическую модификацию поверхности нанотрубок и ультразвуковое диспергирование нанотрубок в присутствии поверхностно активных веществ или полимеров. Исторически первым способом модификации, который к тому же легко осуществим, было фторирование, в результате которого образуются изолированные нанотрубки или небольшие пучки. Фторированные нанотрубки легко диспергируются в неполярных средах, например, в расплавленном полиэтилене. Применение нанотрубок в качестве наполнителей требует, чтобы нанотрубки образовывали устойчивые дисперсии с органическими растворителями и с водой.

Модификация поверхности нанотрубок состоит в образовании ковалентных связей между атомами углерода нанотрубки и функциональными группами. Обычно модификация начинается с окисления поверхности, например в азотной кислоте, в результате чего на поверхность прививаются карбоксильные группы $-COOH$. Стандартными методами органической химии карбоксильные группы могут быть превращены в более реакционно-способные группы $-COCl$ или $-CONH_2$. Эти реакционно-способные группы способны далее реагировать с макромолекулами полимеров, например полиметилметакрилата или полистирола, обеспечивая сильное взаимодействие полимер – нанотрубка.

Добавление диспергирующего поверхностно активного вещества может эффективно стабилизировать суспензию нанотрубок. Эффективными дисперсантами для нанотрубок являются додецилбензол сульфат, пальмитиновая кислота: при их добавлении к воде и ультразвуковом диспергировании более 60 % нанотрубок отслаиваются от пучков и связок, образуя устойчивую суспензию.

Стабилизация нанотрубок в воде возможна также при добавлении полимеров, которые образуют нековалентные ассоциаты с нанотрубками. Для этого используют водорастворимые полимеры такие как поливинилпироллидон, крахмал, молекулы ДНК. Предполагается, что молекулы полимера «обертывают» нанотрубку, так что энергетический выигрыш для макромолекулы полимера состоит в образовании устойчивой спиральной структуры вокруг нанотрубки. Независимо от механизма деагломерации нанотрубок применение полимерной стабилизации открывает возможность массового получения композитов полимер-нанотрубки.

Два наиболее общих метода получения композитов на основе нанотрубок это смешивание растворов и смешивание в расплаве. По первому методу приготавливают суспензию нанотрубок и раствор полимера в том же растворителе. Их смешивают между собой, и растворитель выпаривают, в остатке остается нанокомпозит.

Например, для приготовления полистирольного композита в качестве растворителя можно использовать толуол. Недостатком метода является агломерация нанотрубок, которая часто наблюдается в ходе выпаривания растворителя.

Смешивание с расплавом имеет то преимущество, что интенсивное перемешивание расплава способствует разделению связок и пучков нанотрубок на изолированные нанотрубки, равномерно распределенные по полимеру. Дополнительно композит может быть очищен от связок и пучков нанотрубок продавливанием расплава через стальные фильтры.

Наибольший интерес для практического применения представляют нанокompозиты, в которых нанотрубки ориентированы в одном направлении. Ориентированные композиты могут быть получены механическим вытягиванием полимера или обработкой в сильном магнитном поле. Схемы этих методов приведены на рис. 89.

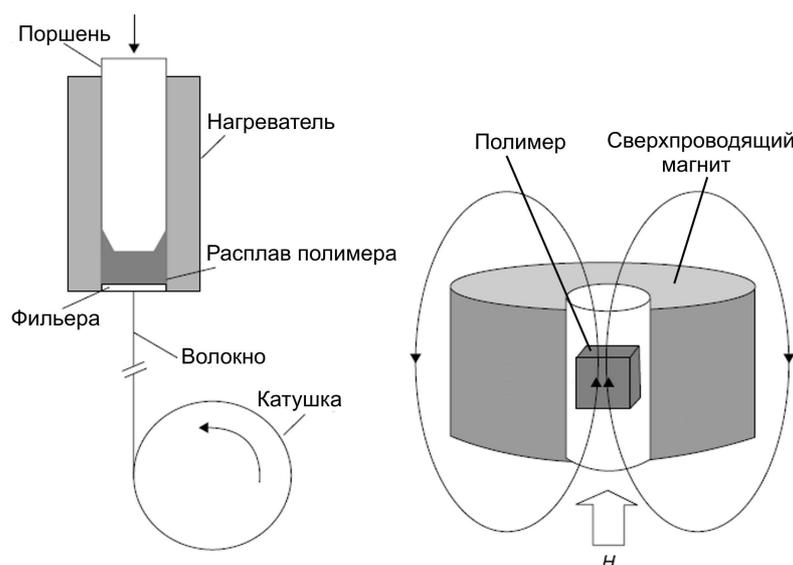


Рис. 89. Упорядочение нанотрубок механическим вытягиванием (слева) и обработкой в сильном магнитном поле (справа)

Магнитное поле упорядочивает нанотрубки из-за высокой анизотропии магнитной восприимчивости нанотрубок. Для того, чтобы это упорядочение имело место, нужно, чтобы вязкость раствора или расплава полимера была низкой. Механическая

ориентация нанотрубок, особенно путем вытягивания волокна является наиболее эффективным методом получения ориентированных нанокомпозитов. Благодаря ориентации нанотрубки продолжают сохранять целостность образца даже при возникновении в нем микротрещин. Это иллюстрирует рис. 90, на котором можно видеть нанотрубки, препятствующие дальнейшему развитию трещины.

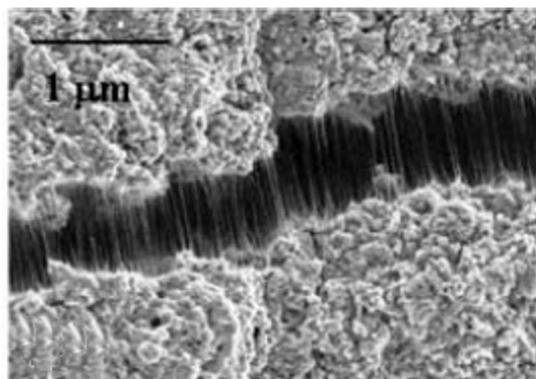


Рис. 90. Развитие трещины в нанокомпозите на основе эпоксидного полимера и нанотрубок. Источник: Р.М. Ajayan, O. Z. Zhou. Applications of Carbon Nanotubes //Topics Appl. Phys. 2001. Vol.80. p. 391–425

Суммируя достигнутые результаты для композитов полимер/нанотрубки, можно заметить следующее.

Свойства нанокомпозитов зависят не только от концентрации нанотрубок, что само по себе очевидно, но и от степени диспергирования трубок в матрице, их длины и ориентации. Эти характеристики трудно определить экспериментально, и до сих пор им не уделяется достаточного внимания. Одним из путей улучшения свойств нанокомпозитов является разработка новых способов синтеза особо длинных нанотрубок, методов их изоляции, модификации поверхности и ориентации.

Нанотрубки образуют в полимере сетку за счет перекрывания и пересечения отдельных нанотрубок. Такая сетка легко обнаруживается при исследовании свойств композитов, прежде всего электрических и механических.

Нанотрубки способны изменить многие свойства полимеров. Уже малые концентрации нанотрубок повышают проводимость полимера до значений, обеспечивающих отсутствие электризуемости. Нанотрубки также позволяют существенно повысить термостойкость полимера и, в меньшей степени, улучшить механические свойства композитов. Из-за высокой стоимости нанотрубок, их концентрация в полимерах стандартного назначения не может превышать 1 масс.%. Повышение интереса к разработке нанокомпозитов полимер/нанотрубки в будущем будет непосредственно связано с разработкой методов массового и дешевого производства углеродных нанотрубок.

5.2.5. «Хорошие» и «плохие» нанокомпозиты

Упругие свойства композита зависят от объемных соотношений и взаимного расположения фаз. Мы можем рассмотреть два крайних случая – последовательное и параллельное расположение слоев. При этом любое другое взаимное положение фаз будет давать результат, лежащий между этими двумя крайними значениями. Это было доказано Винером в 1912 году, который предложил неравенство для любого свойства E композита с объемной долей фаз φ :

$$\left(\sum_i \varphi_i \frac{1}{E_i} \right)^{-1} \leq E_{eff} \leq \sum_i \varphi_i E_i \quad (99)$$

Этот принцип можно применить для двухфазной системы на примере модуля упругости двухфазного композита. Для этого рассмотрим два композита с различным расположением фаз, как это показано на рис. 91.

Каждая фаза характеризуется модулем упругости, определяемым из стандартного соотношения между деформацией и напряжением:

$$\sigma_1 = E_1 \varepsilon_1 \quad \text{и} \quad \sigma_2 = E_2 \varepsilon_2. \quad (100)$$

Рассмотрим приложение однородного сжимающего напряжения к двухфазной среде в двух крайних конфигурациях.

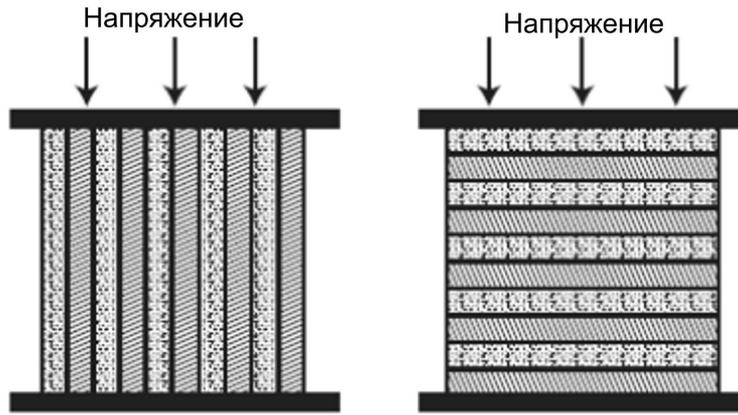


Рис. 91. Параллельное и последовательное положение фаз в композите

При параллельном расположении слоев, обе фазы имеют одинаковый сдвиг:

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_1 = \varepsilon_2. \quad (101)$$

При последовательной конфигурации слои имеют одинаковую величину напряжения:

$$\langle \sigma \rangle = \sigma_1 = \sigma_2. \quad (102)$$

В обоих случаях эффективный модуль определяется выражением

$$\langle \sigma \rangle = E_{eff} \langle \varepsilon \rangle, \quad (103)$$

где соответствующие средние величины выражаются для параллельной конфигурации в виде

$$\langle \sigma \rangle = \varphi_1 \sigma_1 + \varphi_2 \sigma_2, \quad (104)$$

а для последовательной:

$$\langle \varepsilon \rangle = \varphi_1 \varepsilon_1 + \varphi_2 \varepsilon_2. \quad (105)$$

Вводя эти величины в уравнение (103) с учетом равенств (101) и (102) можно получить выражения для модуля упругости двухфазной системы при параллельной

$$E_{||} = \varphi_1 E_1 + (1 - \varphi_1) E_2 \quad (106)$$

и последовательной конфигурации слоев:

$$\frac{1}{E_{\perp}} = \varphi_1 \frac{1}{E_1} + (1 - \varphi_1) \frac{1}{E_2} \quad (107)$$

Если две фазы не взаимодействуют друг с другом, и модули упругости фаз в композите не изменились по сравнению с чистыми фазами, то модуль упругости композита должен лежать в пределах от задаваемого уравнением (107) до значения, задаваемого уравнением (106). Этот композит можно назвать «обычным» с той точки зрения, что сочетание двух фаз приводит к чисто арифметическому изменению свойства. На рис. 92 приведены зависимости (106) и (107) для некоторого условного композита. На этом рисунке значения модуля упругости для обычного композита попадают в область II.

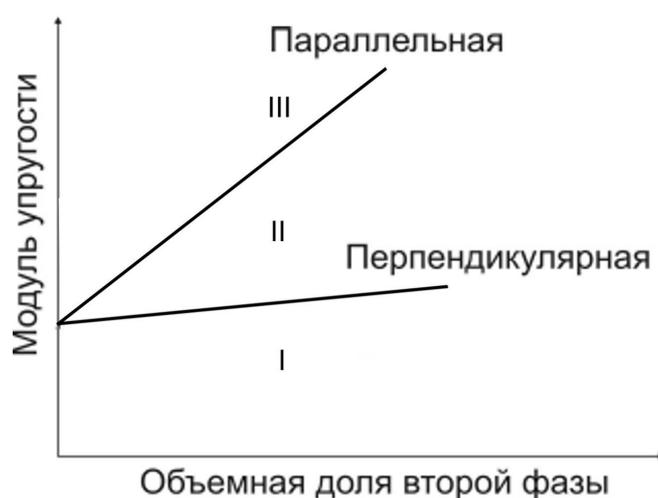


Рис. 92. Зависимость модуля упругости нанокompозита от объемной доли второй фазы

Если взаимодействие между фазами таково, что модули упругости фаз уменьшаются (это возможно, например, при химической нестабильности двухфазной системы), то соответствующие значения модуля упругости композита попадают в область I, и такой композит можно назвать «плохим». Наконец, если взаимное влияние фаз приводит к увеличению модуля упругости одной или обеих фаз, то соответствующее значение попадает в область III или в верхнюю часть области II, то такой композит можно назвать «хорошим». Экспериментальные примеры приведены на рис. 93 и 94.

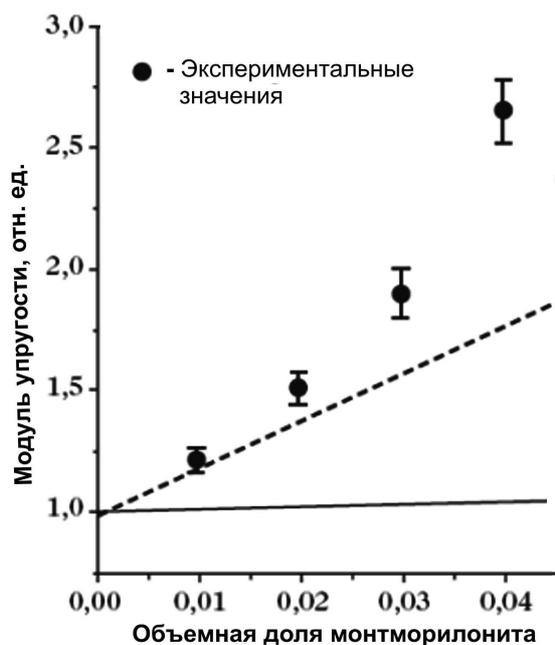


Рис. 93. Зависимость модуля упругости от объемного содержания монтмориллонита в нанокompозите глина/нейлон

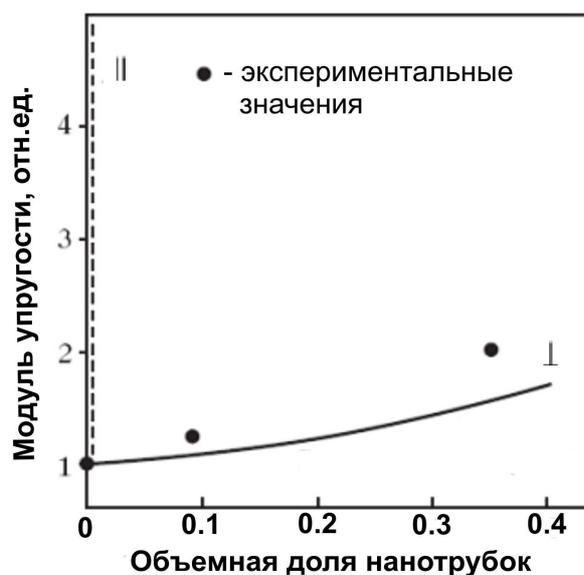


Рис. 94. Зависимость модуля упругости композита нанотрубки/эпоксидный полимер от объемного содержания нанотрубок

Из рисунков видно, что нанокompозит с глиной относится к «хорошим». Это можно объяснить сильным взаимодействием между полимером и пластинками глины благодаря химической модификации глины. В случае углеродных нанотрубок полученный композит относится скорее к «плохим», хотя из рисунка видно, какие

перспективы у этих композитов, если удастся модифицировать поверхность нанотрубок, не ухудшая ее прочностных характеристик.

5.3. НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ

Нанокompозиты металл/полимер имеют множество применений. Отметим среди них поглощающие радиационные экраны, ВЧ – поглотители, поляризаторы, сенсоры, электроды для топливных элементов, катализаторы, системы хранения водорода и т. п. Кроме того, этот класс материалов интересен тем, что наночастицы металла могут существенно влиять на свойства полимера, такие как температура стеклования, кристалличность, доля свободного объема и т. п. Поэтому введение наночастиц металлов позволяет улучшить многие технические характеристики полимеров – огнестойкость, газонепроницаемость, УФ стойкость и т. п.

Контроль морфологии композитов – очень важный технологический аспект, позволяющий изменять свойства материала. Поэтому методы синтеза нанокompозитов должны использовать схемы, позволяющие контролировать размер, форму и состав наночастиц независимо друг от друга.

Для получения композитов металл/полимер могут быть использованы два разных подхода: *in situ* и *ex situ*. При подходе *in situ* наночастицы металла синтезируются внутри полимерной матрицы разложением (термическое разложение, радиолиз, фотолиз, ионная имплантация) или химическим восстановлением металлических прекурсоров, растворенных в полимере. При подходе *ex situ* сначала одним из методов (как правило, химических) получают наночастицы металла, которые затем диспергируют в полимере или в мономере перед его полимеризацией. Использование химически синтезированных наночастиц металлов предпочтительнее, так как оно позволяет получить частицы, поверхность которых пассивирована слоем, например, алкилтиоловых молекул. Применение наночастиц с пассивированной поверхностью позволяет избежать агрегации частиц, загрязнения и окисления их и способствует их

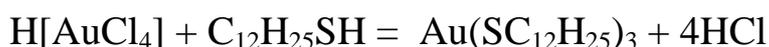
диспергированию в полимере. Подход *in situ* особенно предпочтителен для получения оптически однородных нанокомпозитов.

Наиболее простой путь синтеза нанокомпозитов металл – полимер *in situ* – восстановление металла из его соединений, растворенных в полимере. Схема процесса приведена на рис. 95. Наиболее предпочтительным способом восстановления является термическое, которое легко может быть реализовано для благородных и легковосстанавливаемых металлов, таких как Cu, Hg, Pb. Основная проблема – плохая растворимость обычных солей металлов в полимере. Поэтому возникает необходимость синтеза прекурсоров, хорошо растворимых в полимере и легко разлагающихся при нагревании.

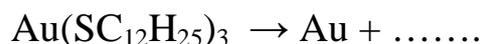


Рис. 95. Схема синтеза металл – полимерного композита термовосстановлением металла в полимере

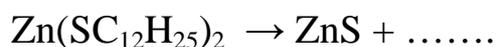
К числу наиболее пригодных прекурсоров относятся тиолаты – соли металлов и алкантиолов. Их можно получить по реакции вида:



Преимущество этих соединений состоит еще и в том, что алкантиолы традиционно используются для модификации полимеров, например, поливинилхлорида. Тиолаты металлов устойчивы при комнатной температуре и, будучи растворены в полимере, количественно разлагаются при 110-180 °С на металл и органические побочные продукты.



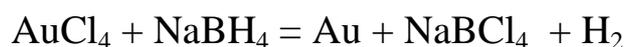
Если разложению подвергаются чистые тиолаты неблагородных металлов, в большинстве случаев образуются сульфиды металлов.



Для получения тиолатов используется общая схема. Соль металла, обычно ацетат, растворяется в этаноле, и к раствору добавляется необходимое количество алкантиола. При этом образуется осадок тиолата металла в низшей степени окисления, характерной для данного металла, например Cu^+ . Осадок отделяется от раствора, и он добавляется к раствору полимера в подходящем растворителе, например, к раствору полистирола в хлороформе. Далее полученный раствор используют для изготовления образцов. Например, для получения пленочных образцов раствор выливают на стеклянный лист. После высушивания полученную пленку термообработывают для восстановления металла.

Получение композитов *ex situ* начинается с синтеза наночастиц металлов, которые должны быть неагломерированы. Для этого лучше всего подходят реакции восстановления металлов в растворах с последующей полимерной стабилизацией.

Принцип осаждения наночастиц металлов из раствора достаточно прост. Металлы восстанавливаются подходящим восстановителем из растворенной соли металла или металлорганического соединения в присутствии лиганда – стабилизатора. В качестве восстановителей предпочтительнее использовать сильные восстановители, например, для золота используют реакцию восстановления борогидридом лития:



Органический лиганд, взаимодействуя с поверхностью металла, блокирует дальнейший рост наночастицы. В отсутствие стабилизатора металл будет осаждаться как монолитный макрокристаллический материал. В процессе синтеза наночастицы важна кинетика трех процессов – скорости зародышеобразования, скорости роста кристаллов и равновесие адсорбции – десорбции лиганда. Теория нуклеации металлов в растворах, также как и теория адсорбции лигандов на поверхности металлов не разработаны до такой степени, чтобы были возможны априорные оценки скорости процессов. Поэтому определение оптимальных условий синтеза

изолированных металлических наночастиц обычно проводится экспериментально, методом проб и ошибок.

Для каждого металла должны быть найдены оптимальные лиганды. Например, амины лучше подходят для стабилизации наночастиц кобальта и сплава железо-платина, тиолы – для стабилизации золота, серебра и ртути. Лиганд должен давать достаточно прочные соединения с металлом, обеспечивая его стереохимическую стабилизацию. Иногда используют два лиганда: на начальной стадии синтеза используют сравнительно слабый лиганд, не блокирующий рост металлических наночастиц, а затем добавляют сильный лиганд, чтобы остановить дальнейший рост наночастиц при достижении ими требуемого размера. Для наночастиц золота соответствующее взаимодействие со стабилизатором может быть записано в виде:



Схема получения композита металл – полимер *ex situ* методом приведена на рис. 96.

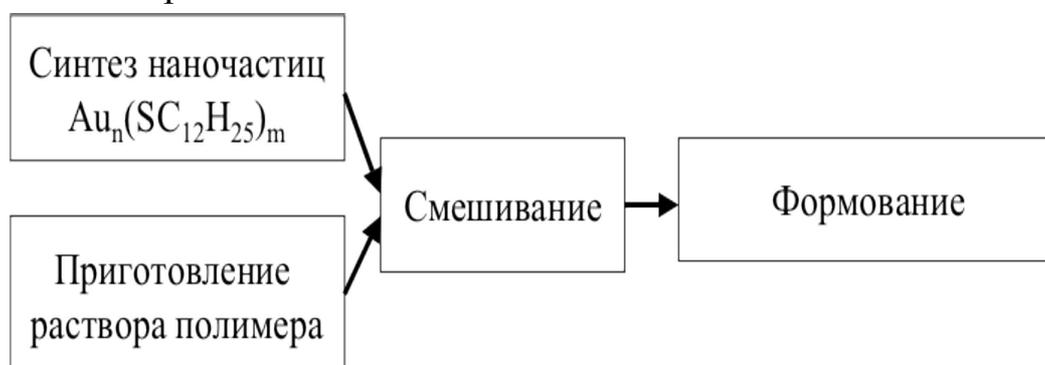


Рис. 96. Схема получения композита металл – полимер

Ионная имплантация используется широко в электронной промышленности для внедрения заданных примесей в приповерхностный слой полупроводника. Глубина легирования составляет единицы микрон. Параметры получаемого слоя зависят от его свойств и от параметров имплантации – тип и энергия ионов, плотность ионного тока, температура мишени и т. п. Наиболее важный параметр имплантации – ионная доза, которая определяется как число имплантированных ионов. В зависимости от дозы для

изолирующих мишеней (полимеры, стекла, ионные кристаллы, минералы и т. п.) процесс может быть разделен на два – низкодозовая имплантация и высокодозовая. При низкой дозе облучения ($< 5 \cdot 10^{14}$ ион/см²) захваченные ионы распределены равномерно в изолирующей матрице. При высокой дозе облучения происходит процесс сегрегации примеси. В случае имплантации химически инертных ионов в полимере образуются наночастицы металла.

Энергия ионов при имплантации передается матрице через возбуждение электронных оболочек матрицы и атомных столкновений. Это вызывает появление в матрице радиационных дефектов, которые могут изменять ее свойства как обратимо, так и необратимо. Для полимеров характерны следующие виды дефектов:

- Разрывы химических связей в макромолекулах.
- Образование свободных радикалов.
- Образование поперечных связей между цепочечными

макромолекулами.

- Окисление и восстановление (карбонизация).

Основные стадии высокодозовой имплантации условно показаны на рис. 97. Пороги соответствующих доз зависят от энергии и вида ионов, а также от природы полимера.

На рис. 98 показаны спектры поглощения ПММА, облученного ионами ксенона и серебра. Увеличение номера кривых соответствует росту дозы имплантации. Так как имплантация ксенона не приводит к образованию наночастиц, рост поглощения полимера в видимой и УФ областях спектра может быть вызван появлением и накоплением радиационных дефектов в матрице полимера.

Имплантация серебра не только вызывает образование радиационных дефектов, но также происходит зародышеобразование и рост частиц серебра.

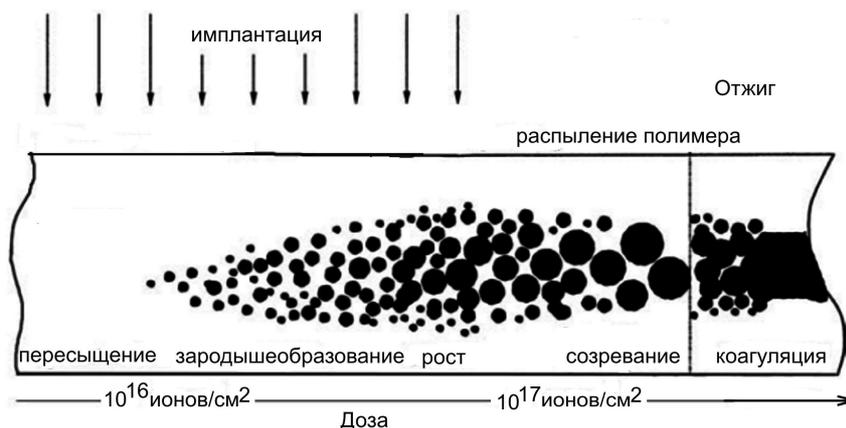


Рис. 97. Стадии образования включений металла в полимере при ионной имплантации

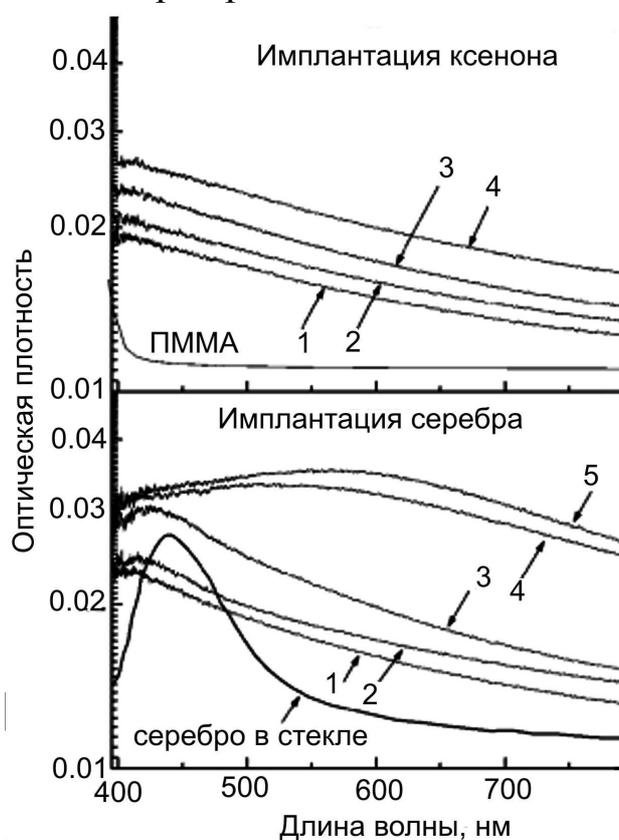


Рис. 98. Зависимость оптической плотности от длины волны для пленок полиметилметакрилата, в которую имплантированы ионы ксенона и серебра. Доза имплантации возрастает с увеличением номера кривых. Для сравнения приведены спектры поглощения чистого полиметилметакрилата (ПММА) и наночастиц серебра в стекле

Поэтому наряду с неселективным поглощением наблюдается возникновение полосы поглощения, связанной с появлением наночастиц серебра.

Для минимальной дозы максимум этой полосы находится при 420 нм и сдвигается в длинноволновую область, вплоть до 600 нм, с ростом дозы. При этом полоса очень сильно уширяется. Высота пика не очень велика, что не характерно для наночастиц серебра в других матрицах. Например, на рисунке для сравнения приведен спектр поглощения стеклообразного кремнезема облученного ионами серебра при тех же условиях, что и полимер. При химическом синтезе композита серебро – ПММА получают образцы с подобными спектрами. Видно, что поглощение серебра в стекле гораздо выше, чем в полимерном композите, полученном ионной имплантацией. Полученный эффект можно объяснить сильным взаимодействием наночастиц серебра с радиационными дефектами полимера. В частности, предполагается, что наночастицы серебра окружены продуктами карбонизации полимера.

Одним из свойств нанокompозитов полимер/металл является дихроизм. Дихроизм – явление, которое широко известно для окрашенных анизотропных кристаллов, например, турмалина. Он распознается простым способом: если перед или за дихроичным кристаллом поместить поляризатор, то цвет образца зависит от угла поворота поляризатора. Изменение цвета является результатом зависимости поглощения от поляризации света – коэффициент поглощения света при одной поляризации отличается от коэффициента поглощения света при другой. Пример спектра поглощения для дихроичного вещества приведен на рис. 99. Кривые соответствуют двум разным ориентациям электрического поля световой волны относительно главной оси кристалла.

Появление анизотропии у композитов, которая необходима для дихроизма, может быть вызвано металлическими наночастицами. Хорошо известно, что многие металлические наночастицы окрашены в тот или иной цвет. Для очень малых частиц металла эффект

поглощения света выражен гораздо более отчетливо, чем эффект рассеяния. Например, для изолированных сферических частиц золота размером менее 50 нм преобладает поглощение света, а заметное рассеяние света наблюдается только для частиц золота размером более 50 нм.

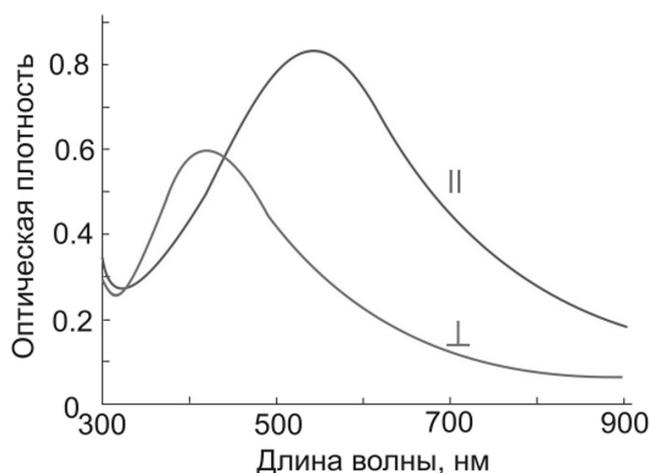


Рис. 99. Спектр поглощения дихроичного вещества при двух разных ориентациях плоскости поляризации света относительно оси образца

Цвет нанокристаллов зависит не только от размера наночастиц, но, в случае ансамбля наночастиц, и от расстояния между частицами. Этот эффект впервые наблюдали на свойствах наночастиц серебра в желатине: при набухании желатины в воде цвет пластин обратимо меняется от синего до красного. Если скопления наночастиц образуют анизотропные группы, например, нити, сила взаимодействия света с наночастицами зависит от поляризации света относительно направления нити. Свет взаимодействует более сильно с частицами, скопление которых параллельно плоскости поляризации света (плоскости колебаний вектора электрического поля световой волны).

Для ориентации наночастиц в нанокомпозитах полимер/металл используют метод вытягивания полимера. Схема процесса и получаемый результат приведены на рис. 100. Цепочечные полимеры, такие как полиэтилен или поливиниловый спирт подходят в наилучшей степени в качестве матрицы. Чем выше степень

вытягивания полимера, т.е. отношение длины образца после вытягивания к его начальной длине, тем выше дихроичность получаемого композита. Для полиэтилена, например, в зависимости от его марки, степень вытягивания может достигать 60 при температуре порядка 120 °С. Образование ориентированных ансамблей наночастиц подтверждает электронно-микроскопический снимок, приведенный на рис. 100.

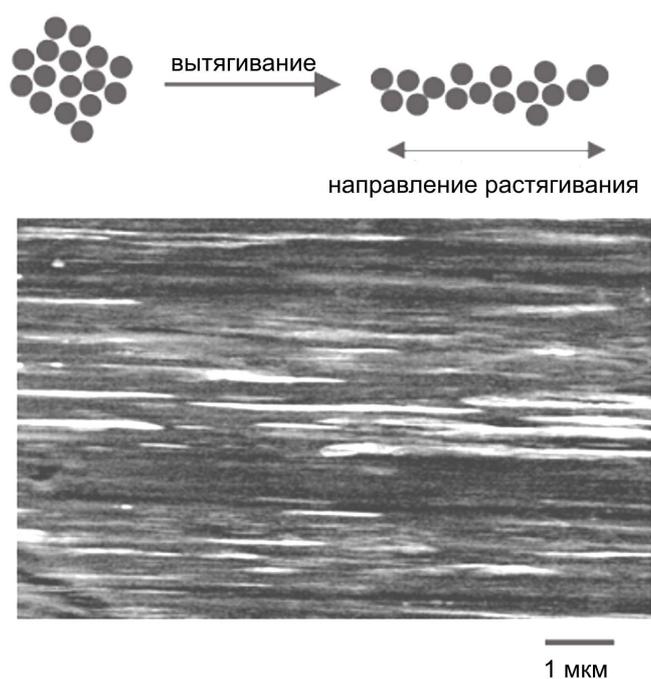


Рис. 100. Схема процесса появления анизотропии при вытягивании композита полимер/металл и вид растянутого композита поливиниловый спирт/золото

Режим получения исходного нанокомпозита должен обеспечивать получение не однородного распределения наночастиц металла в полимере, а формирование агрегатов. Для этого, например, наночастицы золота, стабилизированные алкантиолом, рекомендуется термообработать. Чтобы получить слабоагломерированные порошки, раствор наночастиц золота в ксилоле выдерживают при повышенной температуре, порядка 130 °С в течение примерно 5 часов. При этом контроль ведется по изменению цвета наночастиц от красного до синего. Образующиеся агломераты наночастиц содержат до 10000

наночастиц. Фактически, при образовании раствора наночастиц и полимера образуется раствор не отдельных наночастиц, а агломератов. При вязком течении полимера в процессе вытягивания агломераты разрушаются за счет сил трения и из сферических агломератов образуются нитеобразные скопления наночастиц металла, которые и ответственны за появление дихроизма после растягивания полимера.

5.4. КОМПОЗИТЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Нанокomпозиты полимеров с неорганическими наночастицами представляют интерес как материалы со свойствами, нехарактерными для чистых полимеров. Некоторые области применения нанокomпозитов данного типа перечислены ниже.

- Иридисцентные материалы.
- Материалы с высоким и низким показателем преломления.
- Нелинейные оптические материалы.
- УФ отрезающие фильтры.
- Люминесцентные и сцинтилляционные покрытия.

Основной проблемой синтеза нанокomпозитов с неорганическими наночастицами, как и других типов композитов, является агломерация наночастиц. Для того чтобы избежать агломерации, обычно используют *in situ* синтез. Например, для приготовления композитов с наночастицами PbS могут использоваться водорастворимые соли свинца, например, ацетат или нитрат свинца и сероводород, сульфиды металлов или органические сульфиды, например, тиацетамид. Для получения наночастиц оксидов неметаллов, например, диоксида кремния могут использоваться реакции гидролиза, например тетраэтоксисилана.

Для некоторых соединений известны способы стереохимической стабилизации, которые позволяют выделить изолированные наночастицы. Например, наночастицы CdS могут быть стабилизированы с помощью ароматических или алифатических

тиолов, CdSe – три-*n*-октилфосфиноксидом или пиридином, CdTe – тиоглицерином, карбонат кальция – стеариновой кислотой. В этом случае для синтеза нанокompозитов могут быть использованы также *ex situ* методы.

Поверхность оксидных наночастиц обычно покрыта гидроксильными группами. Для стабилизации таких частиц и придания им неполярных свойств для лучшего смачивания полимером могут использоваться кислоты, например, стеариновая или адипиновая. При взаимодействии кислоты с гидроксильными группами кислота связывается с поверхностью прочной ковалентной связью. В результате поверхность становится неполярной, частицы теряют склонность к агрегированию. Пример стабилизации наночастиц кислотами приведен на рис. 101.

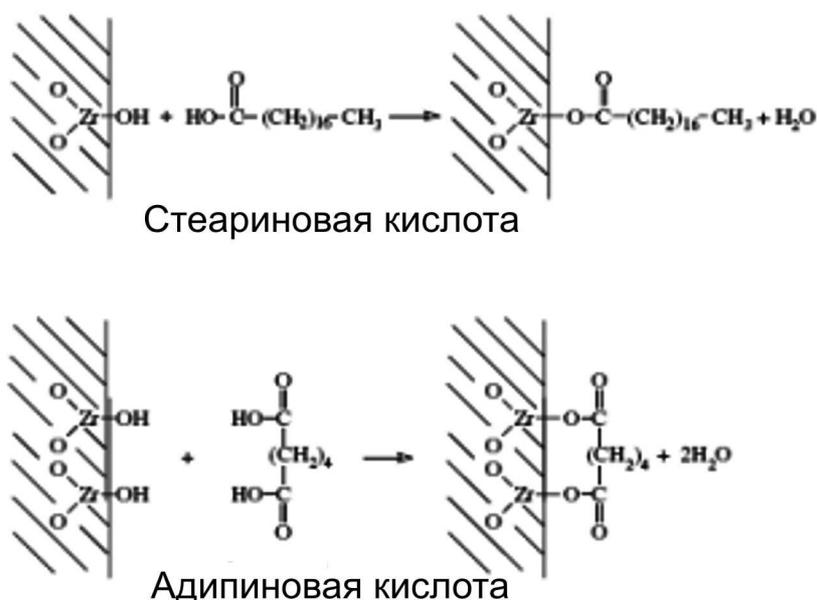


Рис. 101. Кислотно-основная стабилизация оксидных наночастиц

Для многих, прежде всего оксидных частиц, известны также способы стереохимической стабилизации. Такого рода способы давно используются, например, при изготовлении пигментов. В этом случае для стабилизации используют полимеры, состоящие из двух частей. Одна из них – это функциональные группы типа -OH, -NH₂, -NR₃⁺, -COOH, -COO⁻, -SO₃H, -SO₃⁻ или -PO₄²⁻. Вторая – растворимая

макромолекулярная цепь, например, полиолефины, полиэфиры, полиакрилаты. По своей структуре эти вещества, которые называют дисперсантами, похожи на ПАВ. В отличие от ПАВ дисперсанты химически связываются с поверхностью и потому трудно удалимы. Их молекулярная структура специфическим чередованием структуры типа А-В или В-А-В, характерного для блок-сополимеров. Пример взаимодействия поверхности наночастицы с дисперсантом – полисилоксаном, приведен на рис. 102.

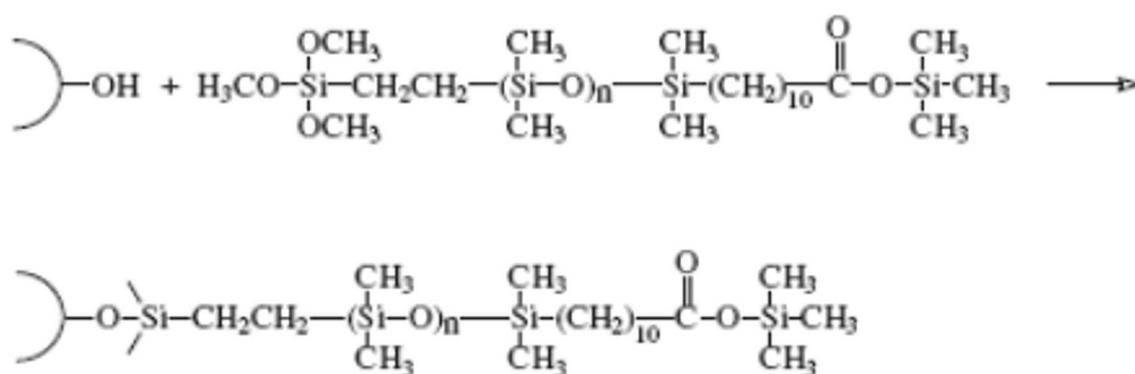


Рис. 102. Схема стабилизации оксидных наночастиц дисперсантом

Длинные полимерные цепи препятствуют агломерации наночастиц. При этом нужно принимать во внимание, что дисперсанты предохраняют частицы от агломерации, но не способствуют разрушению агломератов, так как большой размер макромолекул не позволяет им проникать в пространство между частицами.

Для получения частиц, встраиваемых в структуру полимера, используют прививку к поверхности наночастицы молекулы с функциональной группой, способной к полимеризации. Например, частицы кремнезема могут быть привиты через силанольную группу, например метакрилоксипропилтриметоксисилан (верхняя реакция на рис. 103). Затем модифицированные таким образом наночастицы могут быть добавлены к полимеризующейся эмульсии, например, этилакрилата. Аналогичным образом могут быть привиты функциональные группы стирола с помощью

винилбензолтрихлорсилана для последующего получения нанокompозита на основе полистирола (нижняя реакция на рис. 103).

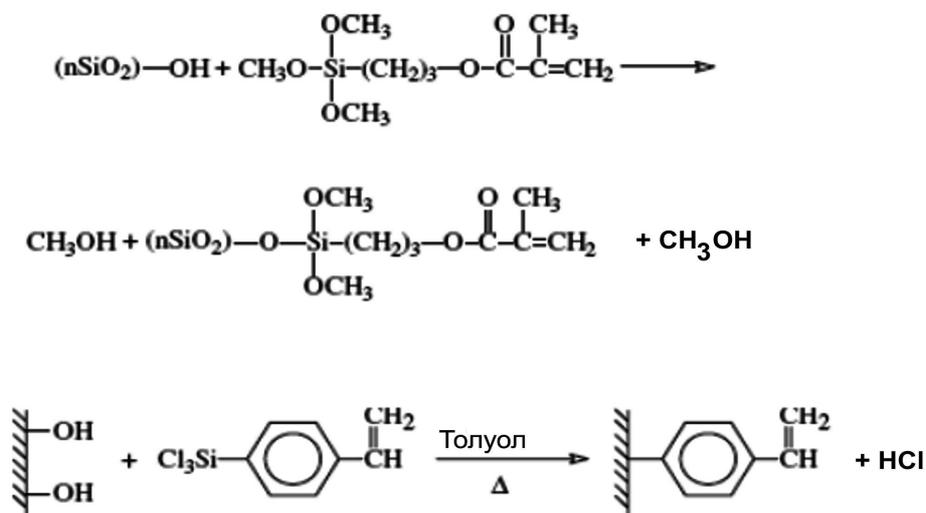


Рис. 103. Прививка мономера к поверхности наночастицы

Было показано, что среднее количество молекул мономера между двумя прививками к поверхности твердой частицы в случае SiO₂ равно 15. Это означает очень тесный контакт между поверхностью наночастицы и полимером.

Поверхность наночастиц может быть стабилизирована полимером в процессе их газофазного синтеза. Пример такого процесса приведен на рис. 104.

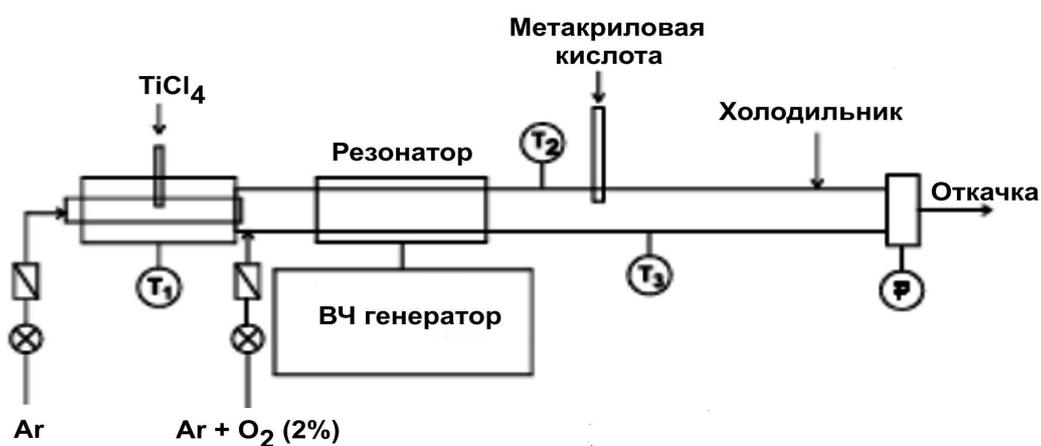


Рис. 104. Совмещение процессов синтеза и стабилизации наночастиц диоксида титана

В примере, приведенном на рис. 104, наночастицы диоксида титана образуются в результате плазмохимического окисления тетрахлорида титана кислородом. Поток аргона с добавками тетрахлорида титана и кислорода, имеющий температуру T_1 от 65 до 75 °С и давление порядка 3 кПа, подается в область разряда, где образуются наночастицы диоксида титана. Газ – носитель с температурой T_2 от 200 до 250 °С, содержащий наночастицы диоксида титана, попадает далее в зону ввода мономера – метакриловой кислоты. Метакриловая кислота адсорбируется на поверхности диоксида титана, образуя плотный слой молекул, частичная полимеризация которых происходит в следующей зоне, где температура T_3 лежит в пределах от 50 до 100 °С. Стабилизированные наночастицы охлаждаются до комнатной температуры и собираются в коллекторе.

Хотя первые работы по нанокompозитам фокусировались, в основном, на улучшение механических свойств полимеров, в настоящее время все более широко исследования полимерных нанокompозитов проводятся из-за необычных термических, электрических, оптических свойств нанокompозитов, обусловленных развитой поверхностью взаимодействия полимер – наполнитель и возможностью управления свойствами поверхности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В. Л. Балкевич. Техническая керамика. Учеб. пособие для втузов. М. Стройиздат. 1984. 256 с.
2. Новые материалы. Под ред. Ю. С. Карабасова. М. МИСИС. 2002. 736 с.
3. Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing. Editors J.F. Shackelford, R.H. Doremus. Springer Science+Business Media LLC. 2008. 201 p.
4. Handbook of Ceramic Composites. *Editor* N.P. Bansal. Boston / Dordrecht / London. Kluwer Academic Publishers. 2005. 554 p.
5. C.C. Barry, N.M. Grant. Ceramic Materials / Science and Engineering. Springer. 2007. 716 p.
6. Extrusion in Ceramics. Editor Frank Handle. Berlin – Heidelberg. Springer-Verlag. 2007. 413 p.
7. Nanostructured Coatings. Editors A. Cavaleiro, J. Th. M. De Hosson. Springer Science+Business Media, LLC. 2006. 648 p.
8. Chemical Processing of Ceramics. Second Edition. Editors B. Lee, S. Komarneni. Boca Raton. Taylor & Francis Group, LLC. 2005. 627 p.
9. Dielectric Polymer Nanocomposites. Editor J. Keith Nelson. Springer Science+Business Media, LLC. 2010. 368 p.
10. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications. Editor. L. Merhari. Springer Science+Business Media, LLC. 2009. 847 p.
11. Nanocomposites. Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies. Editors Ph. Knauth, J. Schoonman. Springer Science+Business Media, LLC. 2008. 276 p.
12. Nanoscale Materials. Editors L.M. Liz-Marzen, P.V. Kamat New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. Kluwer Academic Publishers. 2003. 499 p.
13. Nanostructured Materials. Selected Synthesis Methods, Properties and Applications. Editors. Ph. Knauth, J. Schoonman. New

York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. Kluwer Academic Publishers. 2004. 188 p.

14. Springer Handbook of Nanotechnology. Editor B. Bhushan. Springer Science+Business Media, Inc. 2007.1916 p.

Михайлов Михаил Дмитриевич

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Учебное пособие

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т.2; 953005 – учебная литература

Подписано в печать 17.12.2010. Формат 60x84/16 Печать цифровая
Усл. печ. л. 13,0. Тираж 40. Заказ 7558b

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором
в типографии центре Издательства Политехнического университета:
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
Тел. (812) 540-40-14
Тел./факс: (812) 927-57-76