

Наноматериалы и нанопорошки

- 1. Введение**
- 2. Методы получения наночастиц (нанопорошков).**
- 3. Методы получение наноструктурированных и ультрамелкозернистых металлов и сплавов.**
- 4. Области применения наноматериалов.**

Введение

Термины «ультрадисперсные порошки» и «ультрадисперсные системы» впервые опубликовано в 1977 г. в книге «Ультрадисперсные металлические среды», написанной под руководством И.Д.Морохова по материалам, накопленным в процессе поиска решений разделения изотопов урана.

До этого никто не публиковал данных о наносостоянии. К этому времени были уже известны золи благородных металлов, черни металлов и другие коллоидные системы. По классификации Оствальда (XVII век) размер частиц коллоидов составляет от 10 до 100 нм. Если характерный размер частиц < 10 нм, то такие частицы относят к коллоидам.

В 1993 г. немецкий ученый Зигель предложил относить к наноматериалам вещества, состоящие из порошков или кристаллитов, размер которых ≤ 100 нм хотя бы по одной оси в пространстве.

В настоящее время идет накопление данных о наносостоянии, но уже сейчас имеются ученые, которые считают, что наносостояние – это ранее неизвестное состояние вещества: промежуточное по свойствам между жидкостью и твердым телом

Основные понятия

Нанопорошок – порошок, средний поверхностный диаметр частиц которого не превышает 100 нм.

Наноматериал – консолидированный материал, построенный из фрагментов структуры (кристаллитов), имеющих размер < 100 нм, хотя бы по одной оси в пространстве.

Нанозерно – область (диаметром ≤ 100 нм) в структуре компактного материала, имеющая определенный химический и фазовый состав и характеризующаяся плавно меняющимся составом с окружающими нанозернами.

Ультрадисперсный порошок – порошок, частицы которого хотя бы в одном направлении имеют размер, сравнимый с масштабом какого-нибудь физического явления или процесса, например, с длиной свободного пробега электрона, с размерами фонона, полярона и т.д.

Наносостояние вещества – структурно-энергетическое состояние вещества, диспергированного до уровня наночастиц, установившееся в результате взаимного влияния поверхности и объема в наночастице.

Запасенная энергия наночастицы – энергия (теплота, электрические потоки, электромагнитное и акустическое излучение), выделяющееся при нагревании, сжатии или другом воздействии на частицу в результате перехода из метастабильного в стабильное состояние. **Запасенная энергия нанопорошка** – энергия, выделяющаяся в результате перехода отдельных частиц из метастабильного в стабильное состояние и в результате спекания частиц с уменьшением их площади удельной поверхности. .

Зачем нужны нанопорошки?

Интерес к нанодисперсным материалам связан с тем, что они находят все более широкое применение в качестве исходного сырья при производстве керамических и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, геттеров, присадок к смазочным материалам, красящих и магнитных пигментов, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев и др. По мере выполнения фундаментальных и прикладных исследований этот перечень быстро расширяется. Многие из применений уже реализованы, другие находятся на стадии разработки, но большая часть возможных применений НП остается пока не тронутой. Основные достижения и, особенно, перспективы использования НП, связаны с отработкой технологии получения порошков с "особыми" свойствами, например, такими как:

- очень низкие температуры спекания $< 100^{\circ}\text{C}$;**

- высокая химическая активность;**

- наличие избыточной (запасенной) энергии.**

Изменение фундаментальных свойств традиционных материалов в нанодисперсном состоянии (понижаются: температура начала плавления, теплота испарения, энергия ионизации, работа выхода электронов и др.) открывает широчайшие возможности в области создания новейших материалов и технологий, принципиально новых приборов и устройств.

Классификация методов получения нанопорошков

Равновесные методы

Методы испарения

Химические реакции

Импульсные методы

Дуговой разряд

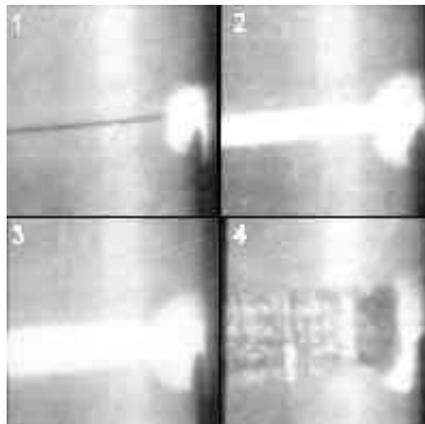
Пучковые технологии

Электрический взрыв проводников

Лазерное испарение

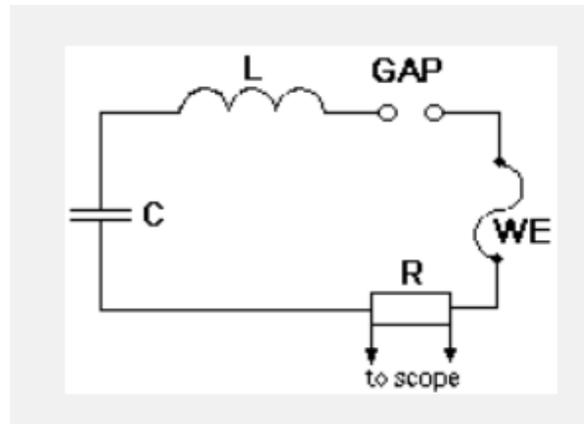
Детонационные методы

Получение нанопорошков методом электрического взрыва проволок (ЭВП)



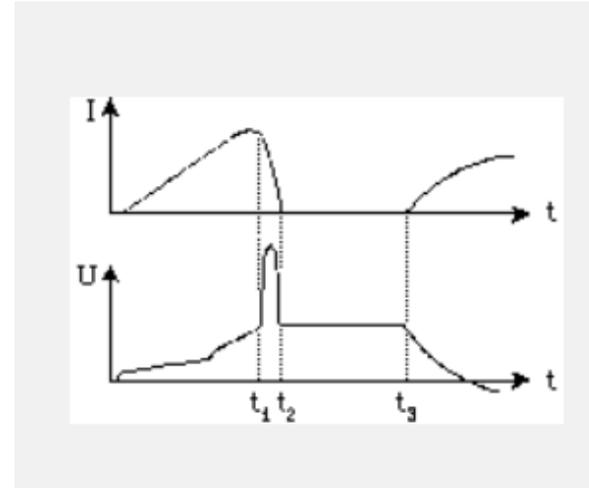
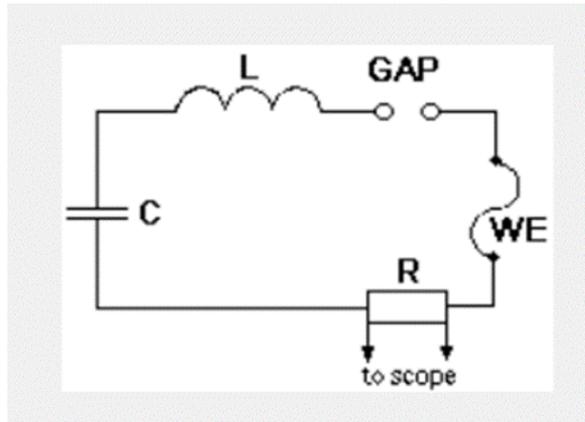
Этапы развития электрического взрыва проводника: 1 - пробой с электрода на проволочку; 2 - образование плазменного шнура; 3 - его расширение; 4 - разлёт расширяющихся продуктов взрыва. Наведите курсор на рисунок, чтобы увидеть этот процесс в виде анимированного ролика.

Получение нанопорошков методом электрического взрыва проволок (ЭВП)



Наиболее просто ЭВП осуществить в LC-контуре по схеме, показанной на следующем рисунке. Емкостной накопитель энергии C заряжается от источника энергии до напряжения U_0 и с помощью разрядника (GAP) коммутируется на взрываемый проводник (WE). Основную информацию о процессе взрыва получают из осциллограмм тока и напряжения. Их анализ позволяет выявить отдельные стадии ЭВП.

Получение нанопорошков методом электрического взрыва проволок (ЭВП)

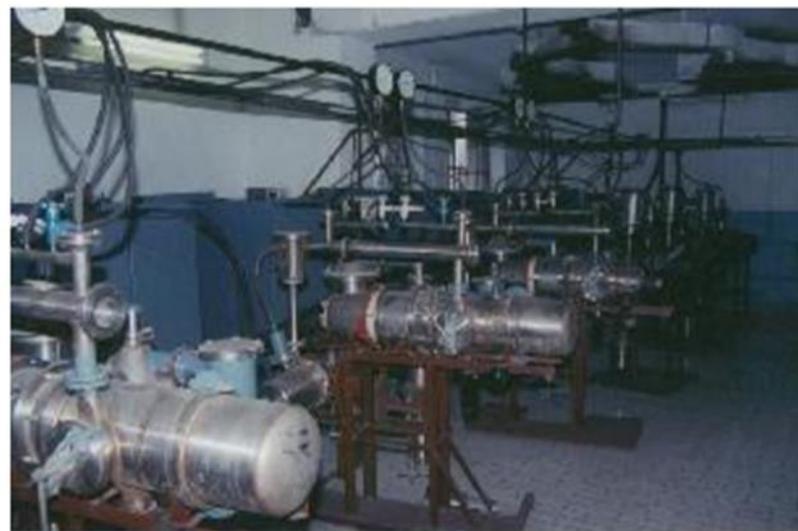
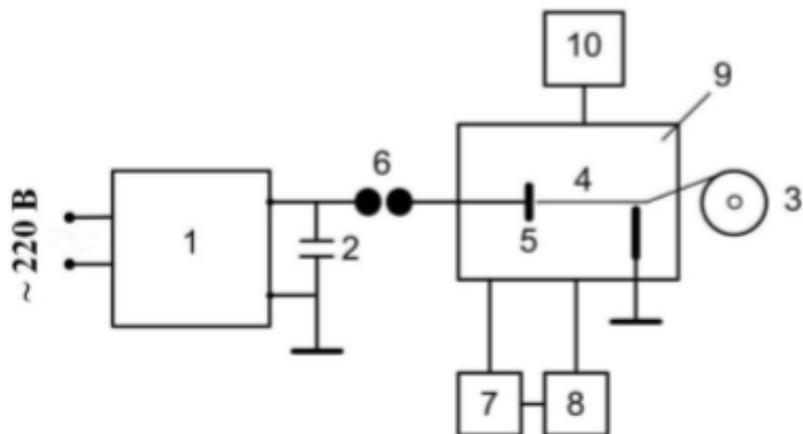


При замыкании цепи разрядником (GAP) ток вначале определяется волновым сопротивлением контура, так как сопротивление проводника очень мало. Поглощая энергию, проводник нагревается, плавится (небольшой скачок на осциллограмме напряжения) и дальше нагревается в жидком состоянии до момента t_1 . С этого момента проводник начинает бурно расширяться по объему, теряет металлическую проводимость, его сопротивление быстро возрастает на несколько порядков, а ток в контуре уменьшается.

В момент t_2 ток в цепи прекращается и наступает пауза тока. Напряжение конденсатора во время паузы приложено к продуктам взрыва, которые расширяются, уменьшая свою плотность с течением времени.

В момент t_3 происходит пробой продуктов взрыва и наступает дуговая стадия или вторичный разряд. Если же остаточное напряжение на конденсаторе мало или равно нулю, то дуговая стадия не возникает. В зависимости от условий взрыва стадия паузы тока может отсутствовать, пробой происходит в момент t_2 или раньше.

Электрический взрыв проводников



Структурная схема установки для получения нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников

1 – источник питания; 2 – накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый отрезок проволоки; 5 – высоковольтный электрод; 6 – коммутатор; 7 – накопитель нанопорошка; 8 – вентилятор; 9 - взрывная камера; 10 - система вакуумирования и подачи газа.

Параметры электрического взрыва проводников (ЭВП):

$$U = 16 - 26 \text{ кВ};$$

$$I \sim 2 - 5 \cdot 10^5 \text{ А}$$

$$\tau \sim 1 - 3 \text{ мкс};$$

$$V \sim 1,5 \text{ км/с}$$

Нанопорошки, получаемые с помощью ЭВП:

Ag, Al, Cu, Fe, Ni, W, Ni-Cr, Al-Cu, Al-B, W-Al, Cu-Ni, Ni-Ti, Al_2O_3 , AlN, W_2C , WC, TiC .

Нанопорошок алюминия

Состав: металлический алюминий – 88-93 % мас.;

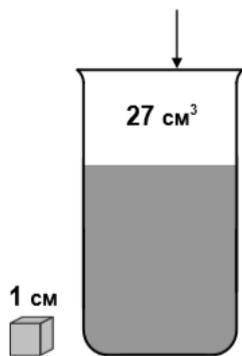
оксиды и гидроксиды алюминия – 5-7 % мас.;

адсорбированные примеси (H_2O , O_2 , CO_2 , N_2) – 5-7 % мас.;

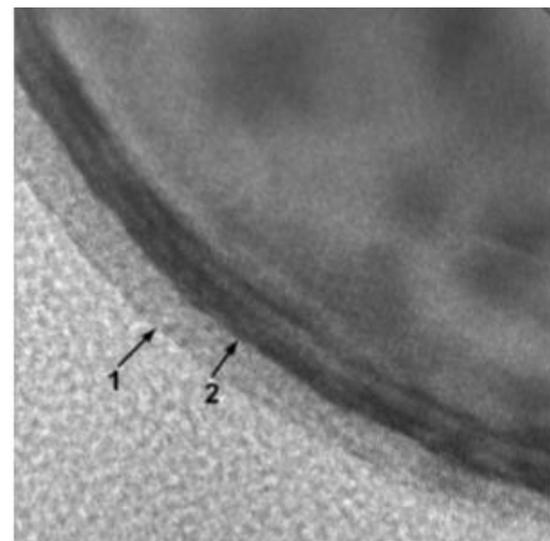
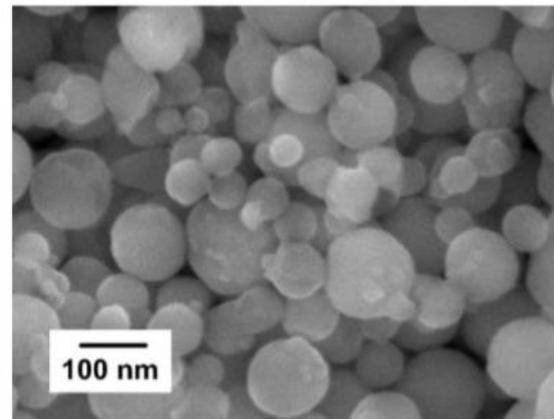
абсорбированный водород – ≤ 1 % мас.;

примеси металлов – соответствуют их содержанию в исходном проводнике.

Насыпная плотность нанопорошка алюминия, полученного с помощью электрического взрыва проводников в аргоне, $0,1 \text{ г/см}^3$



1 – оксидно-гидроксидный слой (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$)
2 – насыщенный примесями слой



Области применения порошков

Твердые ракетные топлива и пиротехнические составы

Получение водорода для водородной энергетики

Альтернативный способ получения аммиака

Получение сверхпластичной керамики

Синтез нитридов и получение нитридсодержащих
материалов

Добавки для получения качественной корундовой керамики

Мобильные нагревательные устройства

Получение газопоглотителей.

Особенности состояния электровзрывных нанопорошков

При пассивировании электровзрывных нанопорошков образуется двойной электрический слой, имеющий высокую псевдоемкость и обуславливающий следующие особенности нанопорошков.

1. Накопление избыточной энергии (80-120 кДж/моль)
2. Пороговые процессы
3. Устойчивость при комнатной температуре
4. Высокая реакционная способность при достижении пороговых температур
5. Легко образуют интерметаллиды и твердые растворы
6. Добавление 1 % НП снижает температуру спекания грубодисперсных порошков более чем на 200 °С
7. Получение сложных соединений в условиях СВС протекает при низких стартовых температурах и с высокой скоростью

**Объемные наноструктурированные и
ультрамелкозернистые металлы и сплавы**

Four groups of biomaterials

Bulk biomaterials and biocoatings

- 1. Metals and alloys**
- 2. Bioceramic materials**
- 3. Biopolymers**
- 4. Carbon**

All groups of biomaterials are intensively developed.

Periodic Table of the Elements

1 1IA 11A																	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1.0079	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	2 He Helium 4.00260
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.01218											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989768	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.981539	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.95591	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.847	27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.92159	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.9072	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90543	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.9665	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98037	84 Po Polonium [208.9824]	85 At Astatine 209.9871	86 Rn Radon 222.0176
87 Fr Francium 223.0197	88 Ra Radium 226.0254	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Uuq Ununquadium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Uuh Ununhexium [298]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown
		57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.9127	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.9655	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967	
		89 Ac Actinium 227.0278	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium 237.0462	94 Pu Plutonium 244.0642	95 Am Americium 243.0614	96 Cm Curium 247.0703	97 Bk Berkelium 247.0703	98 Cf Californium 251.0796	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.0951	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.1009	103 Lr Lawrencium [262]	
		Alkali Metal	Alkaline Earth	Transition Metal	Basic Metal	Semimetals	Nonmetals	Halogens	Noble Gas	Lanthanides	Actinides						

Titanium, Zirconium, Niobium, Hafnium, Tantalum

Titanium

Zirconium alloyed with niobium

The main positive features of pure titanium

High biocompatibility

Good corrosion resistance

Bioinert

Non-magnetic

Low thermal conductivity

Low coefficient of linear expansion

No toxicity

Relatively smaller mass density in compared to steel



Pe'r-Ingvar Branemark

Объемные наноструктурированные и ультрамелкозернистые металлы и сплавы

Nanostructured materials (metals and alloys) are materials obtained with severe plastic deformation methods. Mean size of structural elements (grain, subgrain, fragment) is ~ 0.1 μm and less.

The main особенности of nanostructured materials obtained with severe plastic deformation methods are following.

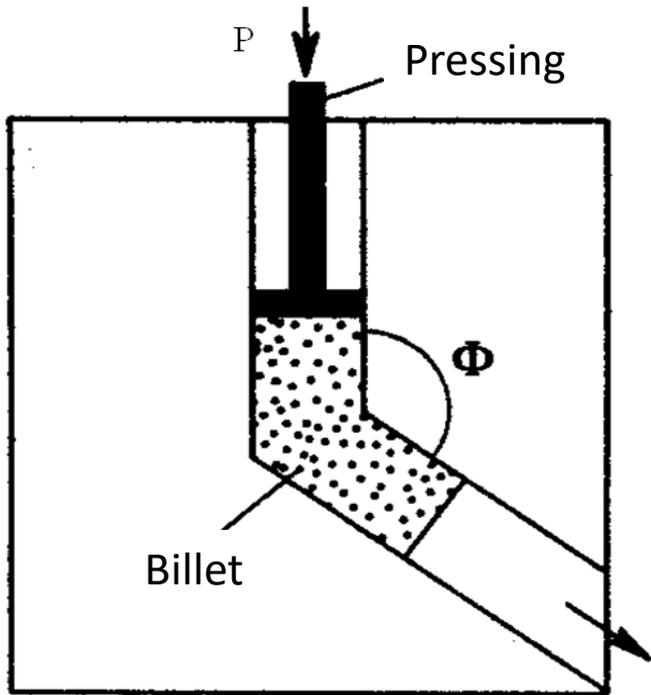
- 1. The large proportion of grain boundaries in structure.**
- 2. Nonequilibrium state of grain boundaries.**

Two features determine the different properties of nanostructured metal properties, at first, the high level of mechanical properties

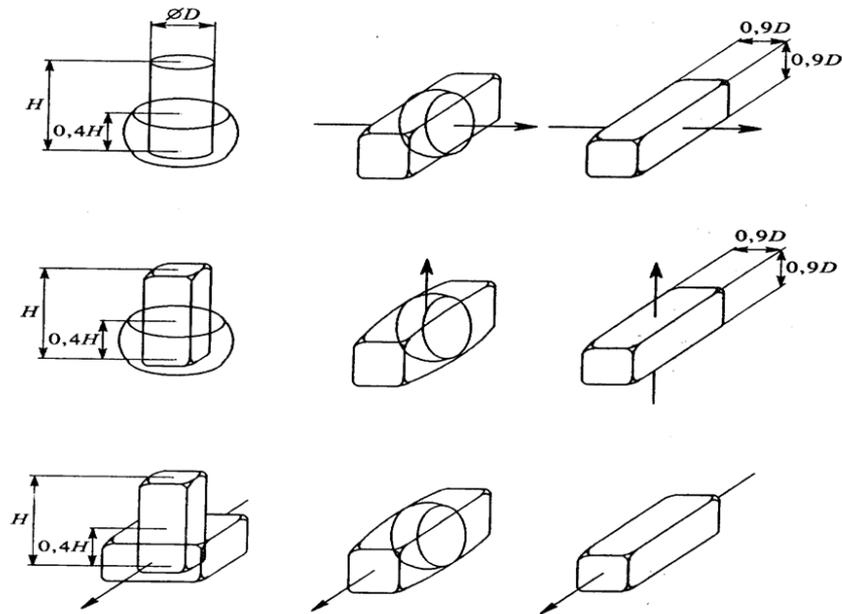
SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS

Severe plastic deformation is plastic deformation of metals in conditions of high level of mechanical stresses. In this case the catastrophic decreasing of grain size takes place in the bulk of metals and alloys.

There are a set of severe plastic deformation methods.

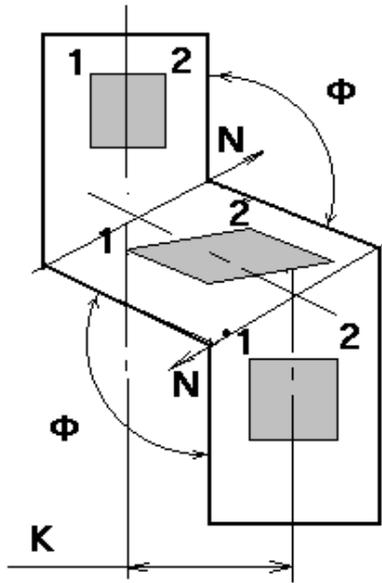


Equal channel angle pressing (ECAP)

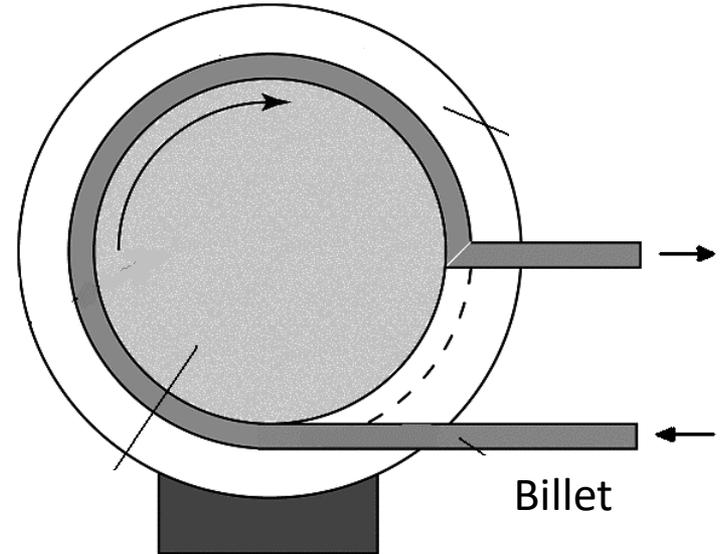


abc - pressing

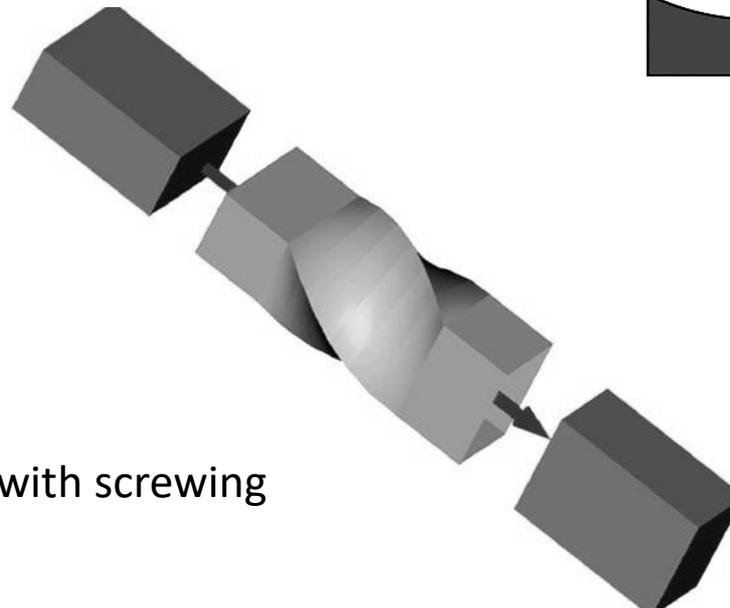
SEVERE PLASTIC DEFORMATION METHODS



Double ECAP

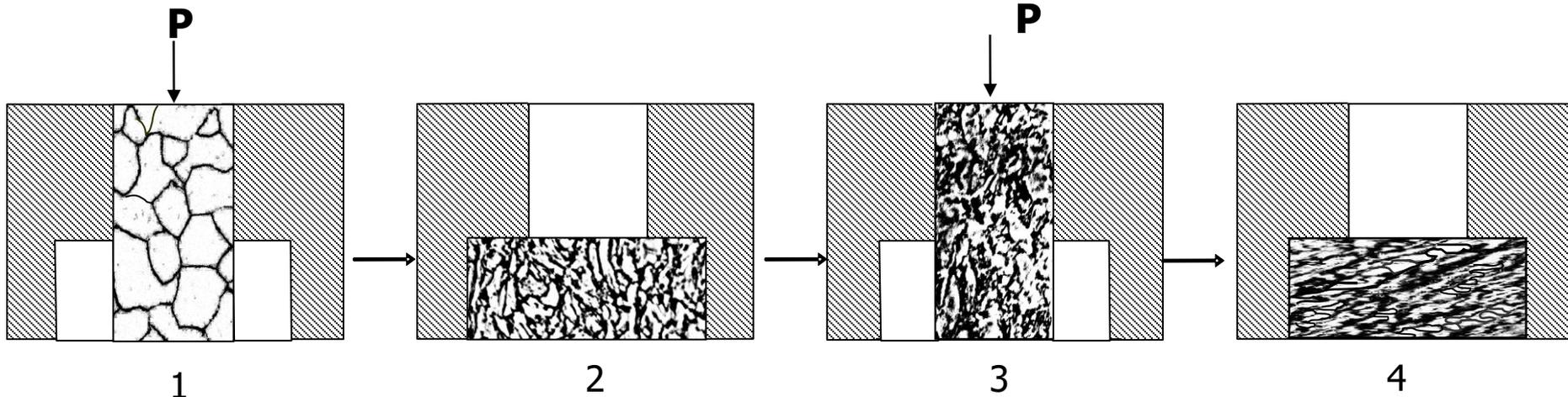


ECAP - conform



Extrusion with screwing

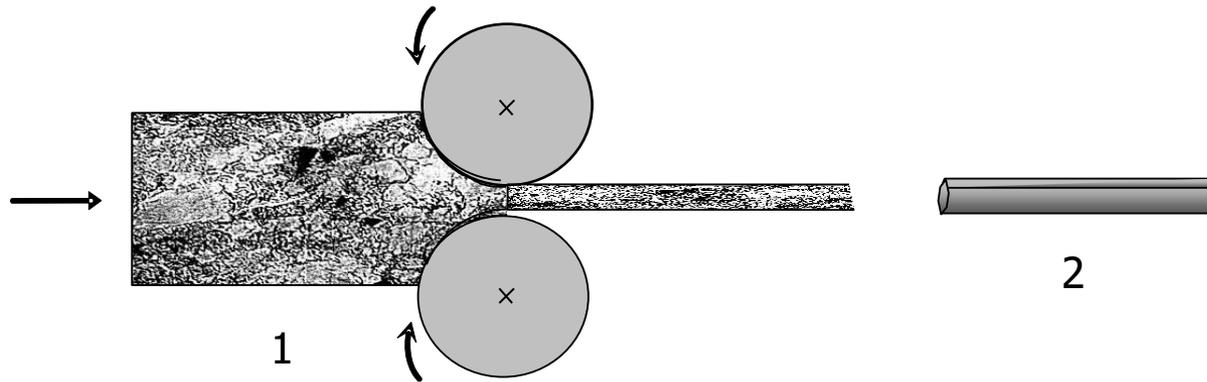
Production of submicrocrystalline titanium (the first stage)



1 – initial billet in press-mold, P – direction of pressing 2 – billet after the first step of pressing, 3, 4 – iteration of the next steps of pressing with the change in deformation axis

At the first stage the titanium billets were subjected to the multiple uniaxial pressing with the change in deformation axis. The first stage included successive, step-by-step decrease of temperature from 700°C to 400°C. Each cycle at predetermined temperature included triple or fourfold pressing in a press-mold with the change in deformation axis. A press-mold allowing to preserve the initial shape of the billet for the next stage of pressing was used for the intense grinding of grains in titanium.

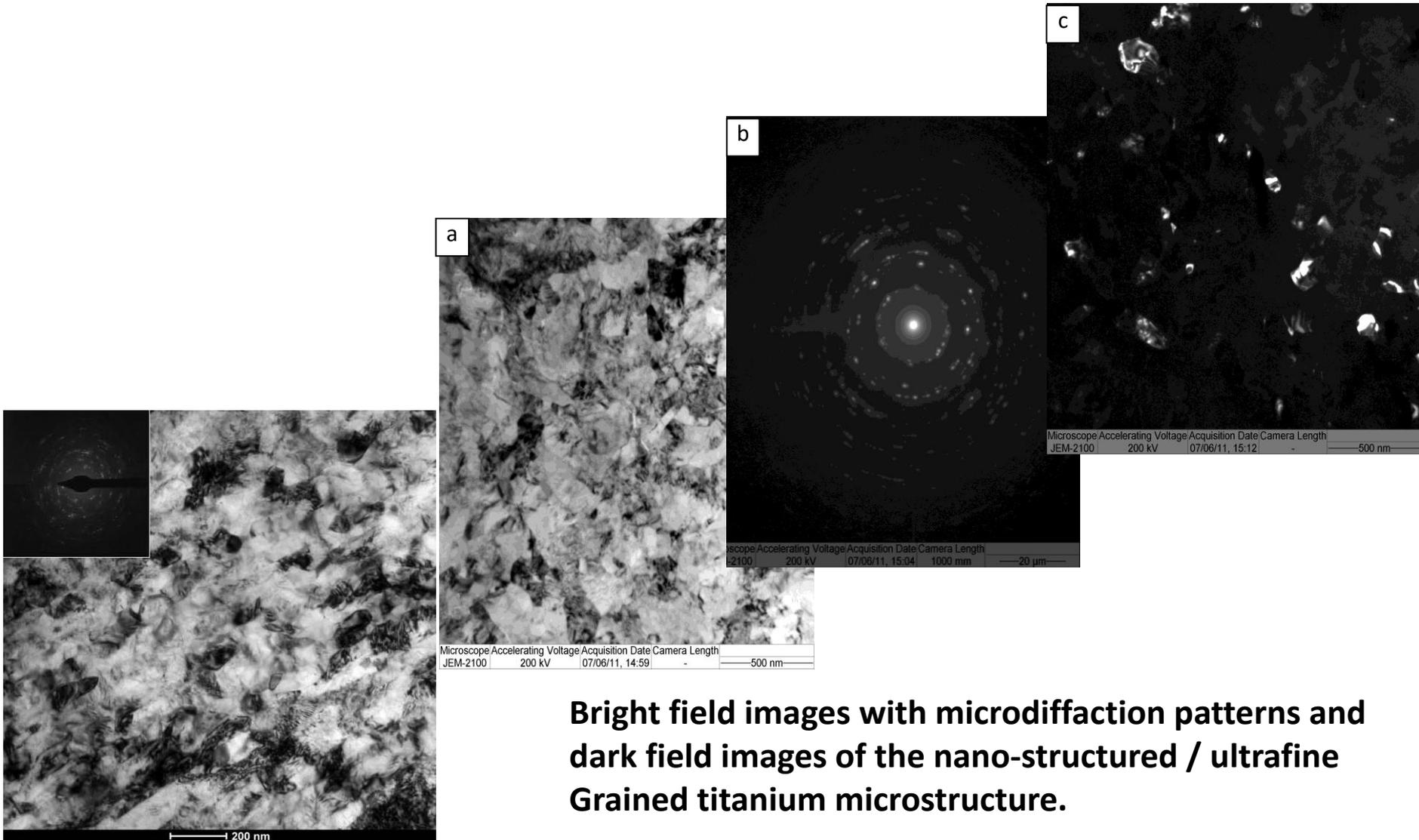
Production of ultrafine grained (nanostructured) titanium (the second stage)



1 – process of rolling in grooved rollers, 2 – billet in the form of stick after pooling

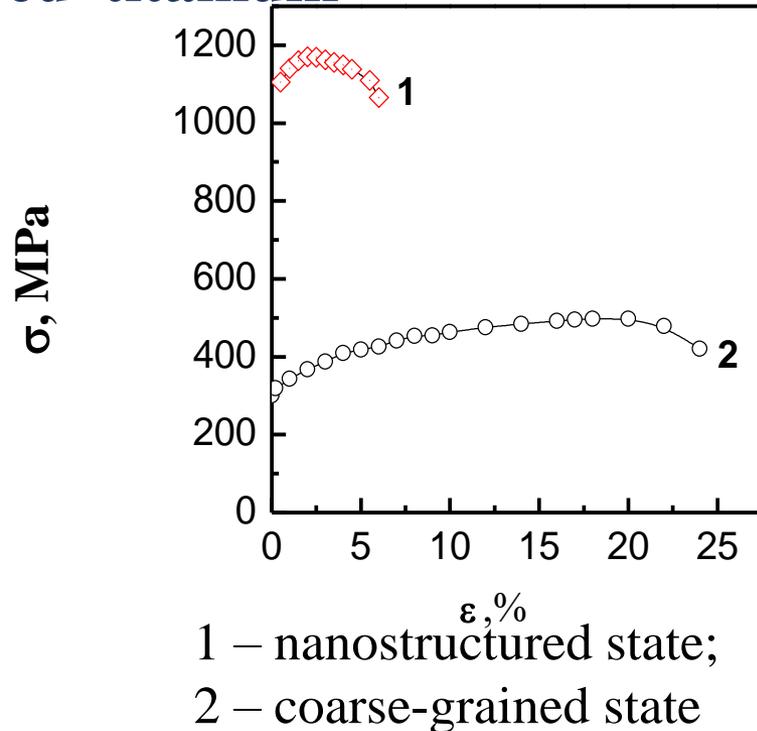
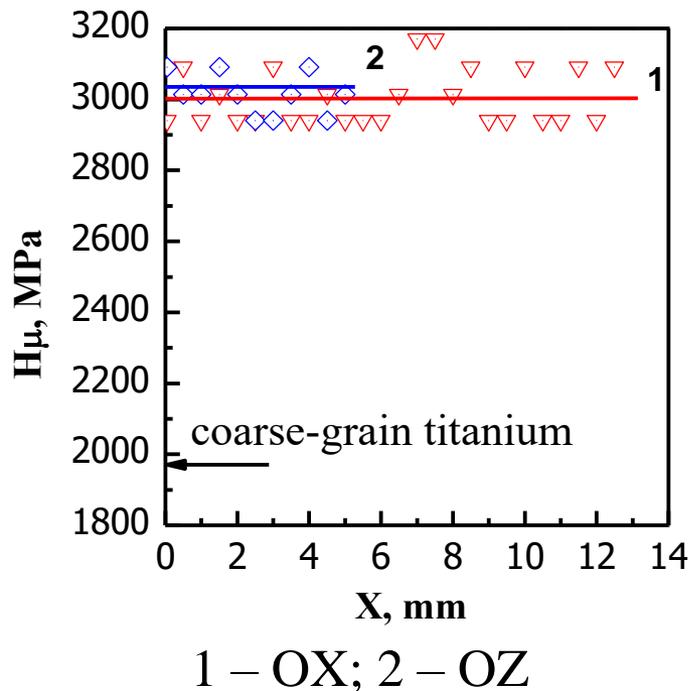
At the second stage the billets were deformed by rolling at room temperature. The value of the accumulated deformation during the rolling was 80 %. After the rolling the titanium billets were stick-shaped with the section of $6 \times 6 \text{ mm}^2$ and the length of more than 500 mm. Then the sticks were annealed at the temperature of 250 and 300°C during 1 hour.

Microstructure of nanostructured titanium



Bright field images with microdiffraction patterns and dark field images of the nano-structured / ultrafine Grained titanium microstructure.

Mechanical properties of coarse-grained and nanostructured titanium



The microhardness and uniaxial tension tests have demonstrated the high mechanical characteristics of the nanostructured titanium.

The microhardness values increase from 1800 to 3300 MPa. The tensile ultimate strength is 1200 MPa and tensile yield strength is 1100 MPa for the titanium in nanostructured state. At the same time for the coarse-grained titanium these values are 500 MPa and 300 MPa respectively.

Mechanical characteristics of titanium (VT1-0, Grade2) in different structural states, titanium Grade-4 and titanium alloys Ti-4Al-6V and Ti-2Al-5Mo-5V

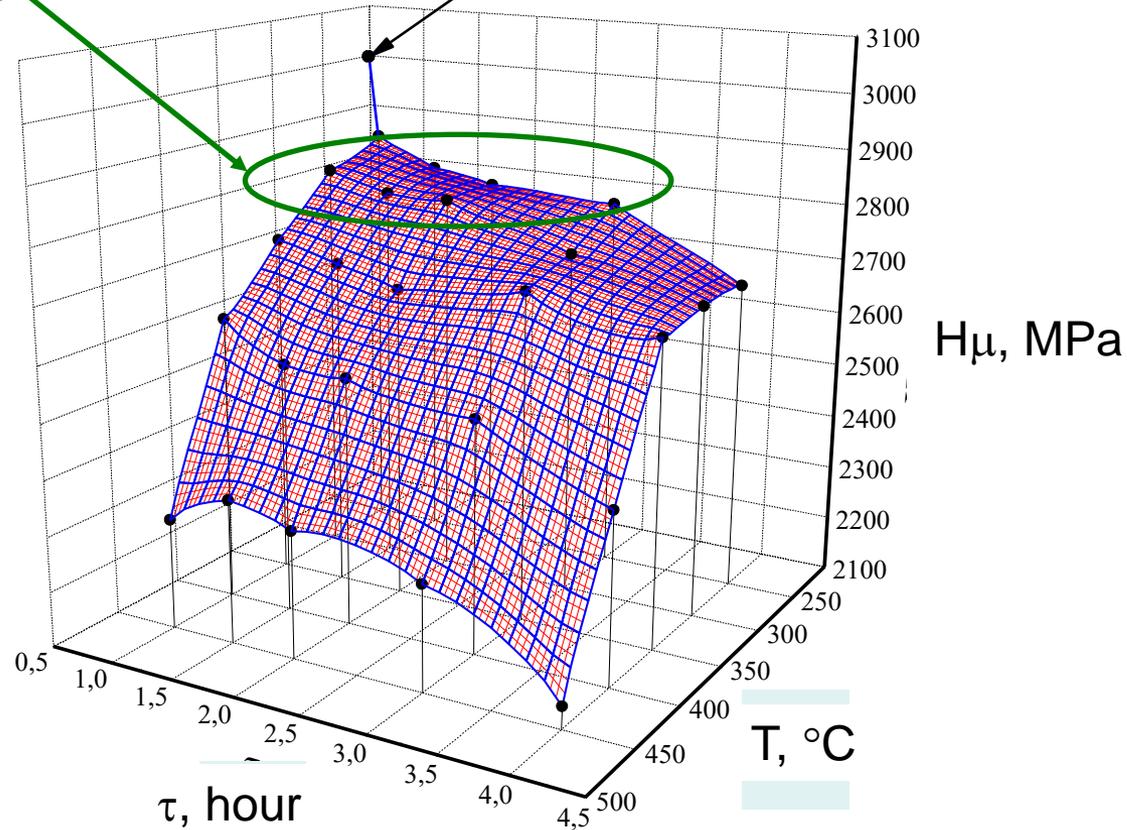
Substrate	d_{mean} , μm	$\sigma_{0,2}$ MPa	σ_B , MPa	σ_0' , MPa	δ , %	H_{μ} , MPa
Ti, coarse grained state	15	270	400	300	23	1700
Ti, submicrocrystalline state	0,2	900	1000	-	6	2800
Ti, nanostructured state	0,1	1000 - 1100	1100 - 1200	580	6	3300
Ti (Grade 4)	25	≥480	≥550	-	15	2200
Alloy Ti-4Al-6V	10	1010	1100	570	>6	3500
Alloy Ti-2Al-5Mo-5V	-	1000	1050	-	>10	3400

Table presents the information on mechanical properties (yield point, ultimate strength, endurance limit under cyclic bend, plasticity up to fracture and microhardness) of titanium samples in different state, titanium alloys and Grade 4 titanium applied in medicine. It is clear that the mechanical properties of the nanostructural titanium correspond to the properties of the high-tensile titanium alloys.

Thermostability of Mechanical Properties of Nanostructured Titanium

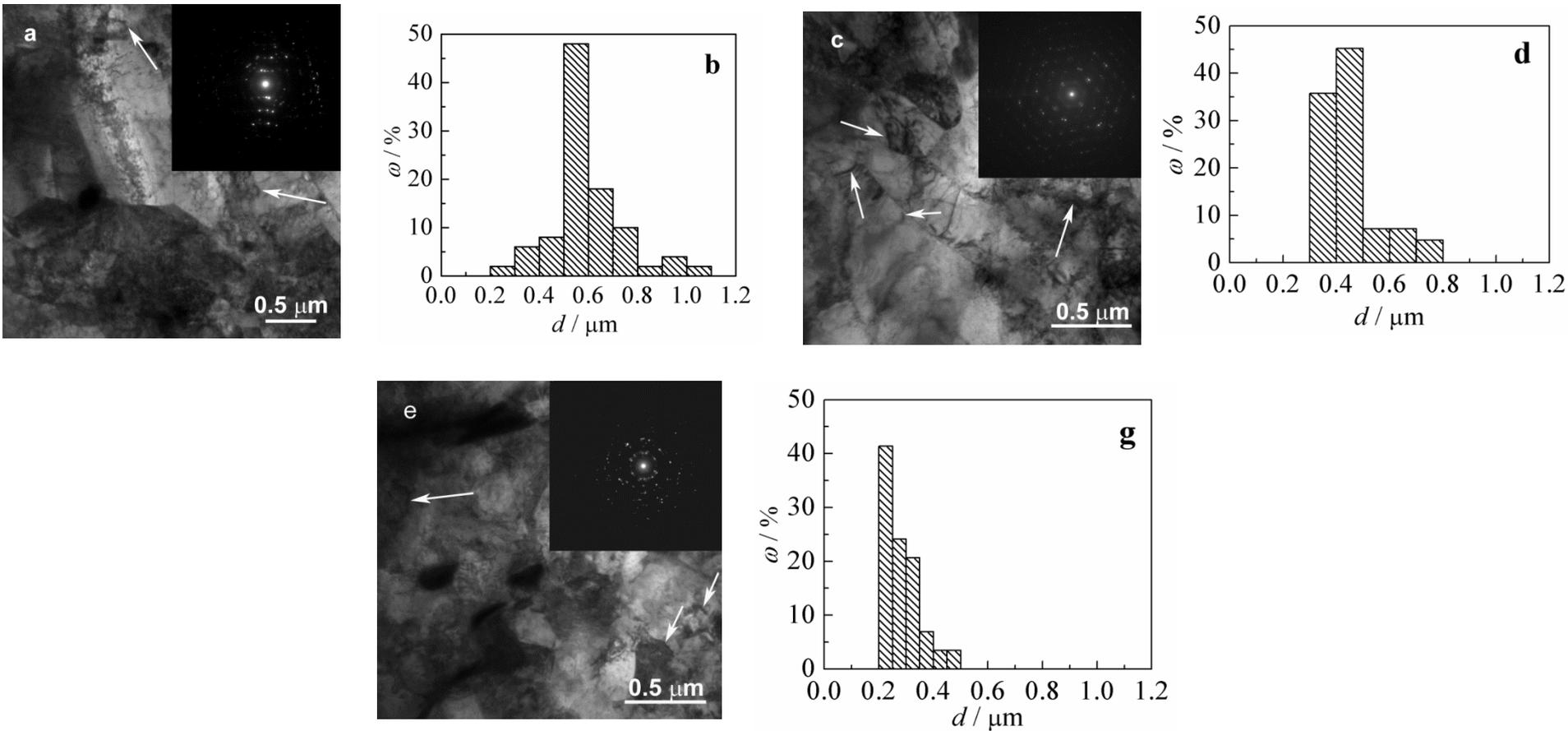
Thermostability zone of nanostructured titanium

Initial state of nanostructured titanium



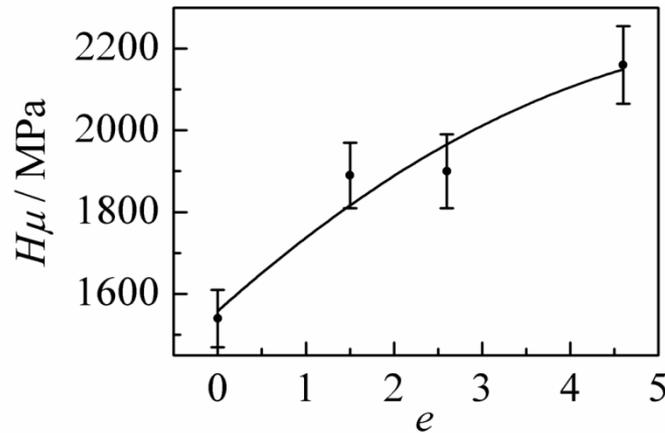
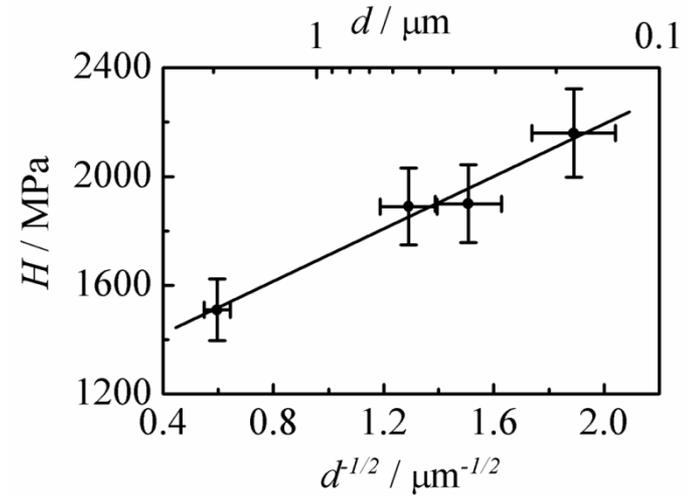
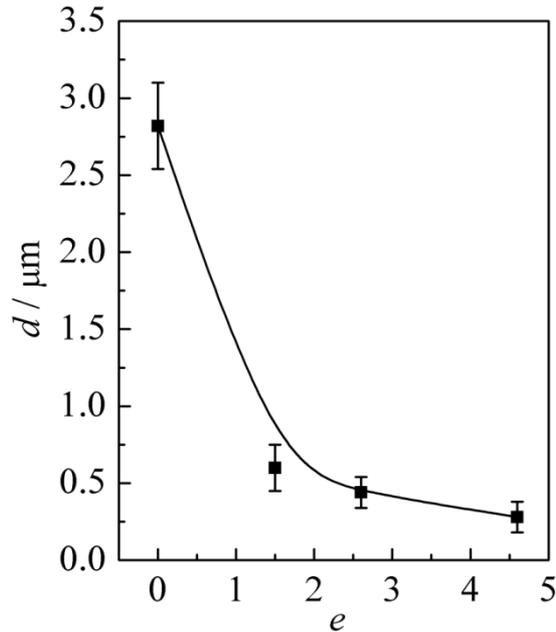
Microstructure and mechanical properties of nanostructured titanium are stable up to 300°C.

Microstructure of Zirconium after Severe Plastic Deformation



Microstructure of zirconium after severe plastic deformation. Bright field (a, c, e) with SAD patterns and dark field images (f), the histograms of structural element size (b, d, g); deformation value are 1.5 (a, b), 2,6 (c, d) and 4.6 (e, f, g)

Microstructure of Zirconium after Severe Plastic Deformation



The Hall-Petch relationship for zirconium deformed during SPD

Nanostructured titanium rods for dental implants

