

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 423 333** <sup>(13)</sup> **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

[C04B 35/10 \(2006.01\)](#)[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.05.2016)  
Пошлина: учтена за 4 год с 19.05.2012 по 18.05.2013

(21)(22) Заявка: [2009118698/03](#), 18.05.2009(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.05.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.05.2009

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2010 Бюл. №  
33(45) Опубликовано: [10.07.2011](#) Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: ЗАЦЕПИН Д.А. и др.  
Рентгеноэмиссионное исследование  
электронной структуры  
нанокристаллического  $Al_2O_3$ . Физика  
твёрдого тела, 2004, т.46, вып.11, с.2064-  
2068. SU 1709901 А3, 30.01.1992. SU 353522  
А1, 15.06.1975. RU 2136596 С1, 10.09.1999.  
EP 0281265 А1, 07.09.1988.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул.Мира, 19, УГТУ-  
УПИ, Центр интеллектуальной  
собственности, Т.В. Маркс

(72) Автор(ы):

Курмаев Эрнст Загидович (RU),  
Гаврилов Николай Васильевич (RU),  
Шульгин Борис Владимирович (RU),  
Зацепин Дмитрий Анатольевич (RU),  
Кухаренко Андрей Игоревич (RU),  
Чолах Сеиф Османович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования "Уральский государственный  
технический университет-УПИ имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина"  
(RU),  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт физики металлов Уральского  
отделения Российской академии наук (RU)

**(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанотехнологий, связанных со способами обработки наноразмерных материалов. Техническим результатом изобретения является перевод метастабильных  $\gamma$ -,  $\delta$ - и других фаз оксида алюминия в  $\alpha$ -фазу, при сохранении размеров наночастиц в модифицированном материале, обеспечение высокой твердости и стабильности поверхностных слоев нанокерамики или компактированных порошкообразных наноматериалов на основе оксида алюминия. Способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия включает импульсное воздействие на материалы пучка ионов  $Fe^+$  при плотности тока 8-8,5 мА/

см<sup>2</sup>, длительности импульсов 200-600 мкс, энергии ускоренных ионов 25-50 кэВ и флюенсе  $10^{17}$ - $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. 2 ил., 1 табл.

Изобретение относится к области нанотехнологий, связанных со способами обработки наноразмерных материалов, сохраняющими размеры образующих их наночастиц и увеличивающими прочность наноматериалов, особо со способами обработки поверхности как керамических наноматериалов, так и компактированных порошкообразных нанокристаллических материалов.

Известен способ радиационно-термической обработки оксидной низкоразмерной керамики состава  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  (см. Ю.М.Анненков и др. «Радиационно-термическое модифицирование циркониевой керамики», журнал «Физика и химия обработки материалов» 1998, №2, с.18-22), который осуществляют с применением мощного электронного пучка с энергией электронов 1,8 МэВ, длительностью импульсов 500 мкс и частотой следования импульсов  $10 \div 30$  Гц. Обработка циркониевой керамики мощным электронным пучком приводит к существенному улучшению ее механических свойств за счет оптимизации фазового состава, а именно повышения содержания устойчивой тетрагональной фазы в структуре керамики. Однако для такого способа характерна высокая температура радиационно-термической обработки в пределах  $1000 \div 1600^\circ\text{C}$ , поэтому при обработке нанокерамики известным способом в нанокристаллическом материале происходил интенсивный рост зерен за счет высоких температур, и их размер в несколько раз превосходил принятую границу размеров наноматериалов, равную 100 нм.

Известен способ обработки поверхности металлокерамических, TiC, WC, и керамических  $ZrO_2 + (6 \div 8)\% Y_2O_3$  наноматериалов с использованием импульсных электронных пучков (Н.Н.Коваль, Ю.Ф.Иванов Изв. вуз. Физика, 2008, №5, с.60-70). В известном способе используют пучок электронов диаметром 1-3 см с током до 300 А, длительностью импульса 50-200 мкс и частотой повторения до 10 Гц, мощностью  $10$ - $100$  Дж/см<sup>2</sup>. С помощью такого пучка электронов осуществляют плавление поверхности металлокерамических или керамических наноматериалов. Это позволяет использовать пучок с целью модификации поверхности. Применяемые в этом способе сверхвысокие скорости нагрева ( $10^8$ - $10^{10}$  К/с) до температур плавления и последующего охлаждения тонкого приповерхностного слоя материала ( $10^{-7}$ - $10^{-6}$  м), весьма малое ( $10^{-6}$ - $10^{-3}$  с) время воздействия высоких температур, формирование предельных градиентов температур (до  $10$ - $10$  К/м), обеспечивающих охлаждение приповерхностного слоя за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростью  $10^4$ - $10^9$  К/с создают условия для эффективной модификации поверхности, однако в результате применяемого способа размеры первичных зерен керамики, равные 20-40 нм, увеличиваются до субмикронных размеров, превышающих 100 нм. Применение известного способа для обработки и радиационной модификации наноматериалов на основе оксида алюминия в литературе не описано.

Известен способ обработки нанопорошков и получения нанокерамики на основе  $\alpha$ -оксида алюминия (В.В.Иванов, С.Ю.Ивин, А.И.Медведев, С.Н.Паранин, В.Р.Хрустов, А.К.Штольц «Особенности синтеза керамик на основе альфа-оксида алюминия с субмикронной структурой, легированных магнием и титаном», журнал «Неорганические материалы», 2001, т.37, №2, с.248-256), включающий прессование и термическую обработку без приложения статического давления, причем прессование проводят магнитоимпульсным методом (МИМ), обеспечивающим одноосное сжатие при амплитуде используемых импульсов давления 1,2 ГПа и длительности  $\tau_{\text{и}} = 200 \div 300$  мкс. Кроме того, в исходный нанопорошок в ряде случаев вводят оксиды магния и титана, которые хотя и уменьшают содержание  $\gamma$ -фазы в конечном продукте, но позволяют управлять процессами роста зерен. Применяемый в известном способе магнитоимпульсный метод прессования увеличивает долю стабильной  $\alpha$ -фазы (в первичном порошке содержались в основном  $\gamma$ - и  $\delta$ -фазы  $Al_2O_3$ ) до 100% в образцах без добавки магния и титана и до 96-98% в допированных магнием и титаном образцах. Однако, из-за процессов агломерации, размер частиц в  $\alpha$ -фазе  $Al_2O_3$ , полученных с использованием известного метода, оказывается большим: 110-300 нм, что превышает границу в 100 нм, принятую для наноматериалов.

Из всех известных способов обработки наноразмерных материалов наиболее близким к заявленному является способ обработки нанокристаллических порошков оксида алюминия, включающий импульсное воздействие ионного пучка (Д.А.Зацепин, В.М.Чернашенко, Э.З.Курмаев, С.Н.Шамин, В.В.Федоренко, Н.А.Скориков, С.В.Пластинин, Н.В.Гаврилов, А.И.Медведев, С.О.Чолах. /

Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического  $Al_2O_3$ . Физика твердого тела, 2004, т.46, вып.11, с.2064-2068). В известном способе обработку нанокристаллических порошков  $Al_2O_3$  проводят с использованием пучков ионов железа от источника ионов типа MEVVA, работающего в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульса 0,4 мс, частотой повторения 25 Гц. Энергия ускоренных ионов железа была равна 30 кэВ, флюенс  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  и плотность тока 3 мА/см<sup>2</sup>. Облучаемые нанокристаллические порошки имели средний размер частиц 17 нм. Облучение порошков ионами железа не приводило к увеличению размеров образцов. Их размер и после облучения составлял 17 нм. Рентгеноэмиссионные исследования массивного кристалла  $Al_2O_3$ , используемого в качестве эталона, исходного необлученного нанопорошка (17 нм)  $Al_2O_3$  и нанопорошка (17 нм)  $Al_2O_3$ , облученного ионами железа, показали, что при переходе от массивного эталонного образца  $Al_2O_3$  к необлученному нанокристаллическому порошкообразному образцу происходит изменение структуры, наблюдается переход  $\alpha$ -фазы к другой самостоятельной  $\gamma$ -фазе. (Из множества известных структурных модификаций  $Al_2O_3$ , фазы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  и  $\theta$ , только фазы  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  считаются самостоятельными.)

Достоинством известного способа является то, что облучение не изменяет размера частиц. Недостатком известного способа является то, что используемый режим облучения с малыми токами, до 3 мА/см<sup>2</sup>, сохраняя размеры наночастиц 17 нм в облученных образцах, не обеспечивает перехода ряда исходных наноразмерных частиц  $Al_2O_3$ , находящихся в других возможных фазовых состояниях ( $\gamma$ - и  $\delta$ -фазы, например), в состояние с  $\alpha$ -фазой, являющейся наиболее устойчивой и обладающей максимальной (из всех фаз  $Al_2O_3$ ) твердостью. Это видно на Фиг.1, где приведены дифрактограммы получаемого известным способом материала, образец АО-2102-1, в нем содержание  $\alpha$ -фазы не превышает 15-20%.

Задачей изобретения является разработка способа обработки наноразмерных материалов в виде керамики или порошков на основе оксида алюминия, обеспечивающего сохранение размеров наночастиц в модифицированном материале, предотвращающего процесс агломерации (укрупнения) частиц и обеспечивающего перевод из  $\gamma$ -,  $\delta$ - или других метастабильных фаз в  $\alpha$ -фазу для повышения стабильности и твердости приповерхностных слоев материалов, что повышает их функциональные характеристики.

Для решения задачи применяют импульсное облучение образцов ионами железа с более высокой, чем в прототипе, плотностью тока. Сущность изобретения заключается в том, что обработку наноразмерных материалов на основе оксида алюминия ведут с использованием импульсного воздействия на материалы пучка ионов  $Fe^+$  при плотности тока 8-8,5 мА/см<sup>2</sup>, длительности импульсов 200-600 мкс, энергии ускоренных ионов 25-50 кэВ и флюенсе  $10^{17}$ - $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Примеры осуществления способа приведены ниже.

Пример 1. Способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия

В качестве исходного наноразмерного материала используют нанокерамику или нанопорошки  $Al_2O_3$ , состоящие в основном из самостоятельной  $\gamma$ -фазы и частично метастабильной  $\delta$ -фазы с размерами частиц 17 нм. При облучении исходных образцов на установке MEVVA используют импульсный пучок ионов  $Fe^+$  с длительностью импульса 200 мкс, энергией  $E=25$  кэВ при плотности тока 8 мА/см<sup>2</sup> и флюенсе  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Применение способа обеспечивает получение в наноструктурированных образцах наночастиц размерами ~18 нм, причем процент  $\alpha$ -фазы в образцах ~92%, а  $\gamma$ -фазы ~8%. Данные приведены в таблице. Тяжелые ионы  $Fe^+$  проникают в структуру материала и вызывают процессы перехода метастабильных  $\gamma$ - и  $\delta$ -фаз в стабильную  $\alpha$ -фазу (до 92%), что повышает прочность керамики. Импульсный режим облучения препятствует развитию диффузионных процессов и агломерации (укрупнению) частиц.

Пример 2. Способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия

В качестве исходных материалов применяют те же материалы, что и в примере 1. При облучении образцов используют установку MEVVA.

Облучение образцов ведут импульсным пучком ионов  $Fe^+$  при следующих параметрах пучка: длительность импульса 300 мкс, энергия ионов  $Fe^+$  35 кэВ, ток ~8

мА/см<sup>2</sup>, флюенс  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. В результате облучения получают нанокерамику оксида алюминия с размерами частиц 20 нм, причем процент  $\alpha$ -фазы в образцах достигает 97%, а  $\gamma$ -фазы 3% (таблица). Как видно из таблицы, режим 2 обеспечивает сохранение мелких наночастиц на уровне 18 нм, причем основная масса частиц переводится в  $\alpha$ -фазу, отличающуюся повышенной твердостью. Дифрактограмма полученного продукта  $Al_2O_3$  в  $\alpha$ -фазе приведена для образца АО-2098-3 на Фиг.2. Другие фазы типа  $\gamma$ - и  $\delta$ - отсутствуют.

Пример 3. Способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия

В качестве исходных материалов применяли те же исходные образцы, что и в примере 1. Облучение образцов ведут на установке MEVVA при длительности импульса 600 мкс, энергии ионов  $Fe^+$  50 кэВ, плотностью тока 8,5 мА/см<sup>2</sup> и флюенсе  $10^{17}$ - $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. При такой плотности тока ионов  $Fe^+$ , повышенной до 600 мкс длительности импульса и повышенного флюенса, размер частиц увеличился до 60 нм с 99% выходом  $\alpha$ -фазы, отличающейся повышенной твердостью.

Применение ионов  $Fe^+$  и описанных выше режимов облучения позволяет получать легированный материал, обладающий высокой твердостью с размерами частиц 18÷60 нм, соответствующих наноразмерным материалам, т.е. до 100 нм.

При энергии пучка ионов  $Fe^+$  20 кэВ размер частиц сохраняется на уровне 17 нм, однако выход  $\alpha$ -фазы невелик, всего 28%.

При  $E > 50$  кэВ и при плотности тока  $> 8,5$  мА/см<sup>2</sup> в импульсном режиме идет сильный разогрев образцов, что приводит к процессам агломерации и увеличению размеров наночастиц. Допускается изменение флюенса пучка ионов  $Fe^+$  в пределах ( $10^{17}$ ÷ $3 \cdot 10^{17}$ ), размер частиц при этом не превышает 100 нм. Большой флюенс стимулирует процессы агломерации и укрупнения частиц.

Длительность импульса выбрана в диапазоне  $\tau_n = 200$ ÷600 мкс, поскольку за это время ряд процессов (диффузия, отжиг дефектов) не успевают произойти, и размеры частиц сохраняются на уровне до 100 нм. При  $\tau_n < 100$  мкс начинают проявляться эффекты дальнего действия на расстояниях, превышающих глубину расчетного пробега ионов  $Fe^+$ . При этом, в результате ударно-волновых явлений, возникают значительные повреждения атомной структуры материала. При  $\tau_n > 600$  мкс успевают протекать негативные термопроцессы, приводящие к укрупнению частиц и соответственно к потере свойств, характерных для наноматериалов.

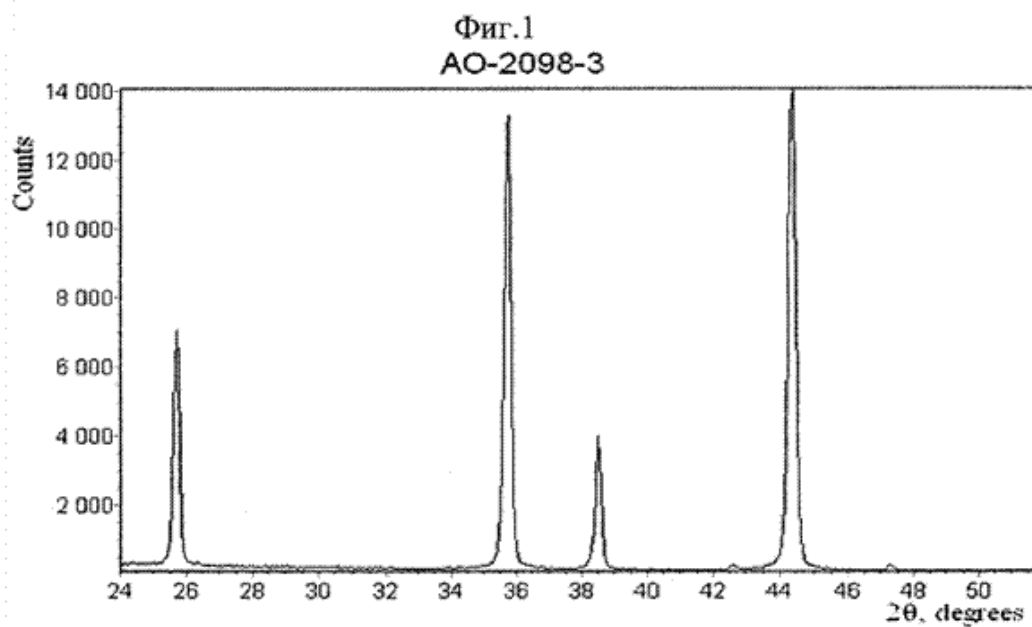
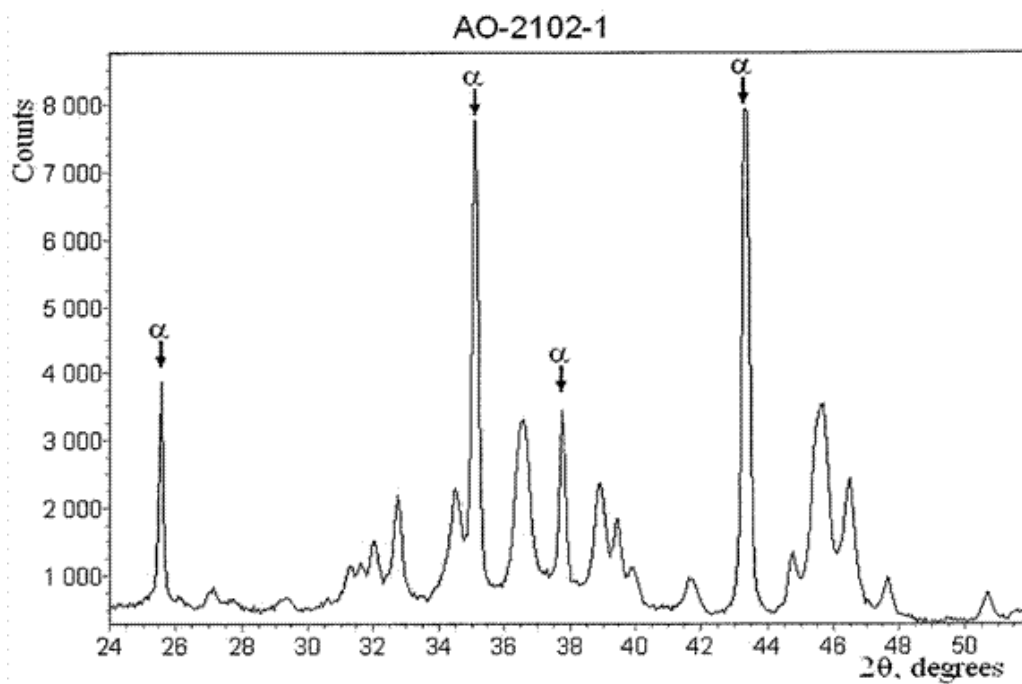
Плотность тока в заявленном способе не менее 8 мА/см<sup>2</sup>. При меньшей плотности тока возможны полиморфные превращения и снижение содержания (вплоть до единиц процентов)  $\alpha$ -фазы. Состав фаз во всех случаях подтвержден с помощью рентгено-структурного анализа. Примеры дифрактограмм, полученные на дифрактометре ДРОН-4 в излучении меди, были приведены ранее на Фиг.1 и Фиг.2.

Режимы обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия			
Параметры	Заявляемый способ		
	Режим 1 E=25 кэВ $\tau_n=200$ мкс j=8 мА/см	Режим 2 E=35 кэВ $\tau_n=300$ мкс j=8 мА/см <sup>2</sup>	Режим 3 E=50 кэВ $\tau_n=600$ мкс j=8,5 мА/см <sup>2</sup>
1. Флюенс, см <sup>-2</sup>	$10^{17}$	$10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$
2. Фазовый состав наночастиц $Al_2O_3$	$\alpha$ (92%), $\gamma$ (8%)	$\alpha$ (97%), $\gamma$ (3%)	$\alpha$ (99%), $\gamma$ (1%)
3. Средний размер наночастиц, нм	18	20	60

Таким образом, заявляемый способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия позволяет модифицировать нанокерамику или компактированные нанопорошки на его основе, переводя их в  $\alpha$ -фазу, при сохранении размеров наночастиц, что позволяет управлять микроструктурой материала.

#### Формула изобретения

Способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия, включающий импульсное воздействие на материалы пучка ионов  $Fe^+$ , отличающийся тем, что воздействие осуществляют пучком ионов  $Fe^+$  при плотности тока 8-8,5 мА/см<sup>2</sup>, длительности импульсов 200-600 мкс, энергии ускоренных ионов 25-50 кэВ и флюенсе  $10^{17}$ - $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>.



Фиг.2

## ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: 19.05.2013

Дата публикации: [27.03.2014](#)