



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(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  
твердого тела, 2004, т.46, вып.11, с.2064-2068.  
SU 1709901 A3, 30.01.1992. SU 353522 A1,  
15.06.1975. RU 2136596 C1, 10.09.1999. EP  
0281265 A1, 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.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**C04B 35/10** (2006.01)  
**B82B 3/00** (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009118698/03, 18.05.2009**

(24) Effective date for property rights:  
**18.05.2009**

Priority:

(22) Date of filing: **18.05.2009**

(43) Application published: **27.11.2010** Bull. 33

(45) Date of publication: **10.07.2011** Bull. 19

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul.Mira, 19, UGTU-UPI,  
Tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Kurmaev Ehrnst Zagidovich (RU),  
Gavrilov Nikolaj Vasil'evich (RU),  
Shul'gin Boris Vladimirovich (RU),  
Zatsepin Dmitrij Anatol'evich (RU),  
Kukharenko Andrej Igorevich (RU),  
Cholakh Seif Osmanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
"Ural'skij gosudarstvennyj tekhnicheskij  
universitet-UPI imeni pervogo Prezidenta Rossii  
B.N. El'tsina" (RU),  
Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Institut  
fiziki metallov Ural'skogo otdelenija Rossijskoj  
akademii nauk (RU)**

**(54) METHOD TO PROCESS NANOSIZE MATERIALS BASED ON ALUMINIUM OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnologies.

SUBSTANCE: invention relates to the field of nanotechnologies related to methods to process nanosize materials. The method to process nanosize materials based on aluminium oxide includes pulse action at materials of Fe<sup>+</sup> ion beam with current density of 8-8.5 mA/cm<sup>2</sup>, duration of pulses of 200-600 mcs, accelerated ions energy of 25-50 keV and

fluence of 10<sup>17</sup>-3·10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>.

EFFECT: conversion of metastable γ-, δ- and other phases of aluminium oxide into α-phase, with preservation of nanoparticles dimensions in a modified material, provision of high hardness and stability of surface layers of nanoceramics or compacted powdery nanomaterials based on aluminium oxide.

3 ex, 1 tbl, 2 dwg

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  $\text{Fe}^+$  при плотности тока 8-8,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , длительности импульсов 200-600 мкс, энергии ускоренных ионов 25-50 кэВ и флюенсе  $10^{17}$ - $3 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ .

Примеры осуществления способа приведены ниже.

Пример 1. Способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия

В качестве исходного наноразмерного материала используют нанокерамику или нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Fe}^+$  с длительностью импульса 200 мкс, энергией  $E=25$  кэВ при плотности тока 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$  и флюенсе  $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ . 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  $\text{Fe}^+$  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  $\text{Fe}^+$  при следующих параметрах пучка: длительность импульса 300 мкс, энергия ионов  $\text{Fe}^+$  35 кэВ, ток ~8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , флюенс  $10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ . 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}^+$  50 кэВ, плотностью тока 8,5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  и флюенсе  $10^{17}$ - $3 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-2}$ . При такой плотности тока ионов  $\text{Fe}^+$ , 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  $\text{Fe}^+$  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  $\text{Fe}^+$  20 кэВ размер частиц сохраняется на уровне 17 нм, однако выход  $\alpha$ -фазы невелик, всего 28%.

При  $E>50$  кэВ и при плотности тока  $>8,5$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  в импульсном режиме идет сильный разогрев образцов, что приводит к процессам агломерации и увеличению размеров наночастиц. Допускается изменение флюенса пучка ионов  $\text{Fe}^+$  в пределах

( $10^{17} \div 3 \cdot 10^{17}$ ), размер частиц при этом не превышает 100 нм. Большой флюенс стимулирует процессы агломерации и укрупнения частиц.

Длительность импульса выбрана в диапазоне  $\tau_{и}=200 \div 600$  мкс, поскольку за это время ряд процессов (диффузия, отжиг дефектов) не успевают произойти, и размеры частиц сохраняются на уровне до 100 нм. При  $\tau_{и} < 100$  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  $\tau_{и} > 600$  мкс успевают протекать негативные термодинамические процессы, приводящие к укрупнению частиц и соответственно к потере свойств, характерных для наноматериалов.

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

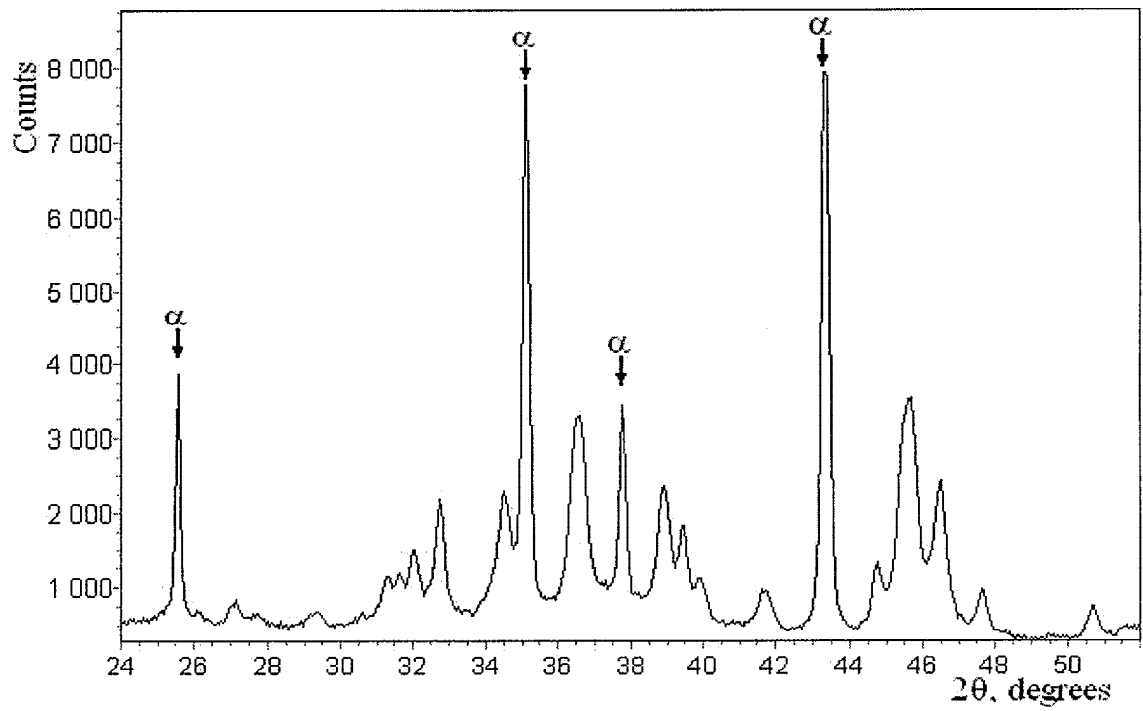
Режимы обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия			
Параметры	Заявляемый способ		
	Режим 1 E=25 кэВ $\tau_{и}=200$ мкс j=8 мА/см	Режим 2 E=35 кэВ $\tau_{и}=300$ мкс j=8 мА/см <sup>2</sup>	Режим 3 E=50 кэВ $\tau_{и}=600$ мкс j=8,5 мА/см <sup>2</sup>
1. Флюенс, см <sup>-2</sup>	$10^{17}$	$10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$
2. Фазовый состав наночастиц Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ (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

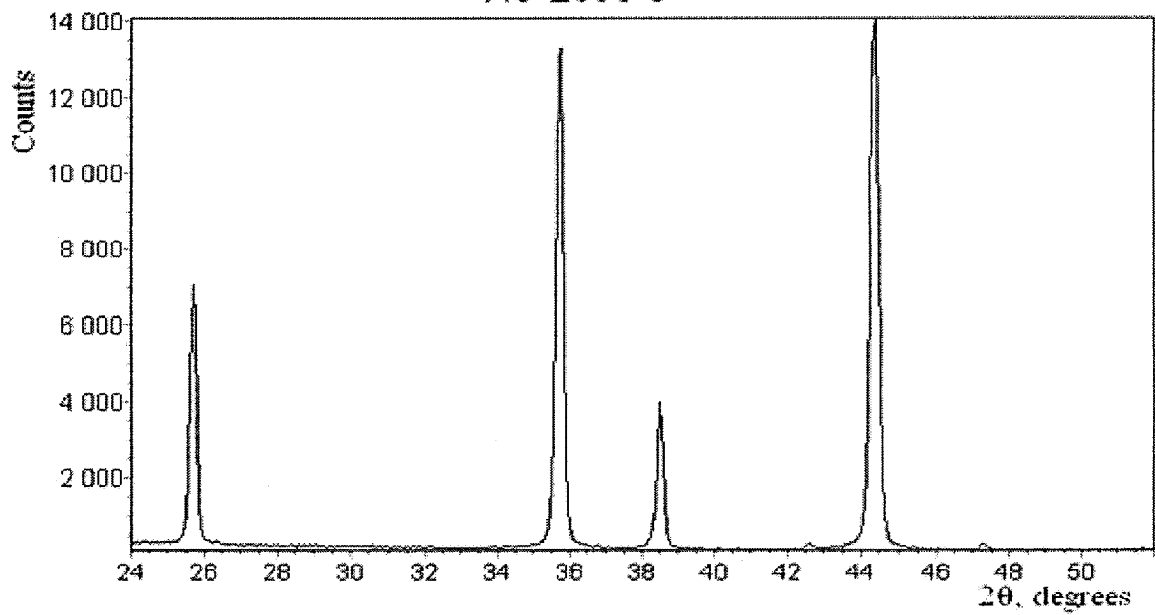
Способ обработки наноразмерных материалов на основе оксида алюминия, включающий импульсное воздействие на материалы пучка ионов  $Fe^+$ , отличающийся тем, что воздействие осуществляют пучком ионов  $Fe^+$  при плотности тока  $8-8,5 \text{ мА/см}^2$ , длительности импульсов  $200-600$  мкс, энергии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

АО-2102-1



Фиг.1

АО-2098-3



Фиг.2







ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

**(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

---

**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**

---

R U 2 4 2 3 3 3 3 2

R U 2 4 2 3 3 3 3 2