

**МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

**ПРИМЕРНАЯ ПРОГРАММА ОПИСАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ  
ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОМ  
УЧЕБНО-НАУЧНОМ ОБОРУДОВАНИИ  
ДЛЯ МАГИСТРОВ**

**Москва 2009**

## СОДЕРЖАНИЕ

№		Стр.
п/п	Наименование	
1.	Глава 1. Дисциплина «Интеллектуальные наноматериалы для космической техники», раздел "Функциональные наноматериалы, их фундаментальные свойства, физические модели и применение".....	4
1.1	<b>Лабораторная работа № 1.</b> Определение дисперсности коллоидных частиц химически активированных наноразмерных углеродных материалов методом фотоэлектроколориметрии.....	4
1.2	<b>Лабораторная работа № 2.</b> Изготовление электропроводящего покрытия из коллоидного препарата с наноразмерными углеродными частицам и рентгенографический анализ размеров частиц в покрытии.....	12
1.3	<b>Лабораторная работа №3.</b> Определение термомеханических свойств проволочки из сплава с памятью.....	22
2.	Глава 2. Дисциплина «Сверхтонкие покрытия для двигателей космических аппаратов» .....	28
2.1	<b>Лабораторная работа №4.</b> Изучение состава сверхтонких покрытий методом микрорентгеноспектрального анализа.....	28
2.2	<b>Лабораторная работа №5.</b> Рентгенофазовый анализ как метод исследования фазового состава защитных покрытий.....	37
2.3	<b>Лабораторная работа №6.</b> Просвечивающая электронная микроскопия субструктур.....	46
2.4	<b>Лабораторная работа №7.</b> Рентгенографическое определение толщины и пористости самоорганизующихся защитных покрытий из суспензий.....	57
2.5	<b>Лабораторная работа №8.</b> Растровая (сканирующая) электронная микроскопия наноразмерных структур.....	66
2.6	<b>Лабораторная работа №9.</b> Анализ наноразмерных пленок в составе защитных покрытий на особожаропрочных материалах с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра Спектроскан МАКС.....	78
3.	Глава 3. Дисциплина «Нанохимия и наноматериалы» .....	85
3.1	<b>Лабораторная работа №10.</b> Оборудование для производства углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом этанола.....	86

3.2	<b>Лабораторная работа №11.</b> Рост углеродных нанотрубок на катализаторах приготовленных золь-гель методом.....	95
3.3	<b>Лабораторная работа №12.</b> Рост углеродных нанотрубок на электрохимически приготовленных катализаторах.....	104
3.4	<b>Лабораторная работа №13.</b> Методы очистки углеродных нанотрубок.....	112
3.5	<b>Лабораторная работа №14.</b> Получение полимерных композитов на основе углеродных наноматериалов.....	119
3.6	<b>Лабораторная работа №15.</b> Получение металлических золь-аэрозолей распылением металлов в искровом разряде (метод Сведберга).....	126
3.7	<b>Лабораторная работа №16.</b> Получение ультрадисперсного гидрозоля серебра методом Бредига.....	134

# **ГЛАВА 1. «ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ»**

## **Лабораторная работа № 1**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИИ**

Объем учебных часов на проведение работы – 4 часа

#### **Цели работы**

1. Ознакомиться с колориметрическим методом определения дисперсности коллоидных частиц в растворах, используемых для создания электропроводящих покрытий с нанокристаллическими углеродными частицами.
2. Изучить работу фотоэлектроколориметра (ФЭК-56М) с компенсационной балансировкой лучей проходящего света.

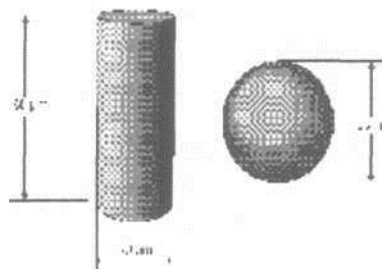
Раздел курса дисциплины "Функциональные наноматериалы, их фундаментальные свойства, физические модели и применение"

#### **Общие сведения**

Как описать частицу? Понимание этого вопроса является основой понимания результатов, получаемых различными методами анализа размеров частиц. Процессы диспергирования и многообразие форм частиц разных материалов делают процесс анализа размеров частиц, более комплексным вопросом, чем это кажется на первый взгляд.

Невозможно выразить длину, высоту и ширину одним числовым значением. При определении размеров, например песчинки или частицы пигмента, задача еще больше усложняется. С практической точки зрения важно иметь такое единственное числовое значение, которое будет максимально полно характеризовать исследуемые частицы. Фактически, следует знать, увеличился или уменьшился размер частиц с момента, например, изменения технологии ее размола. Как выразить одним числовым значением размер частицы, которая имеет несколько величин характеризующих ее размер? Единственная форма объекта, который может быть описан одним числовым значением это

сфера. Достаточно указать диаметр сферы, и это дает исчерпывающую информацию о размерах. Охарактеризовать куб таким же образом невозможно, т.к. измеряемое значение может относиться и к длине ребра, и к диагонали. Но, несмотря на сказанное выше, мы можем выразить его размер одним числовым значением. Возьмем такое значение как вес, который как объем, и площадь поверхности является универсальным числовым значением, характеризующим объект. Итак, если у нас есть инструментарий для определения веса, то полученное значение мы можем преобразовать значение веса эквивалентной сферы. Это теория эквивалентной сферы. Измеряя некоторые характеристики частицы, предполагаем, что они относятся к сфере, рассчитываем универсальное число (диаметр этой сферы), которое характеризует нашу частицу. Этот пример наглядно подтверждает, что нет необходимости описывать размер частицы тремя или более числовыми значениями, которые конечно, более точно выражают размер, но неудобны по многим соображениям для контроля.



**Рис. 1** Эквивалентная сфера.

Можно заметить, что применение этой теории приводит к проявлению некоторых интересных эффектов, зависящих от формы объекта. Это наглядно иллюстрируется примером цилиндра и эквивалентной ему сферы (рис.1). Однако если цилиндр меняет форму или размер - обязательно меняется объем/вес и выразить эти изменения (т.е. увеличился цилиндр или уменьшился) можно только через модель эквивалентной сферы.

Может оказаться, что частица с диаметром 20мкм имеет толщину всего 0.2мкм. Как правило, мы не будем рассматривать такие примеры. Прибор, измеряющий объем частиц, может дать результат - около 5мкм. Поэтому, возникает возможность дискутировать на предмет точности результатов, получаемых различными методами анализа крупности частиц. Обратите внимание, что при просеивании через сито с размером ячейки, например 25мкм, все эти цилиндры будут определены как частицы, размер которых < 25мкм. Очевидно, если мы будем рассматривать нашу частицу под микроскопом, то мы смотрим на нее в плоскостной проекции, в которой можно измерить несколько ее диаметров. И каждый из этих диаметров характеризует эту частицу. Значе-

ния этих диаметров отличны друг от друга. Поэтому, важно понимать, что каждый метод определения размера частиц, основан на измерении различных характеристик частицы (максимальная длина, минимальная длина, объем, площадь поверхности и т.д.). Конечные результаты будут разными, в зависимости от применяемых методов, в каждом из которых применяется измерение разных физических характеристик частицы. Практически, можно сравнивать только результаты тех измерений, в которых один и тот же материал анализировался одним и тем же методом. Это, также, означает, что не может существовать стандартов и эталонов размеров для таких частиц, как зерна песка. Эталоном сравнения между разными методами анализа размеров частиц может служить только сфера. Однако, возможно использование стандартных эталонов сравнения для результатов, полученных разными приборами, но использующими один метод.

Для инженера по катализу наиболее полезным представляется сравнение этих сфер по значению площади удельной поверхности, т.к. чем больше площадь удельной поверхности, тем выше степень активности катализаторов. Площадь поверхности сферы равна  $4\pi r^2$ . Для сравнения частиц по площади поверхности мы должны возвести значения диаметров в квадрат, разделить на число частиц и извлечь квадратный корень для того, чтобы вернуться к среднему арифметическому диаметру.

При использовании электронной микроскопии, для получения среднего значения сумма размеров частиц делится на их количество. Очевидно, что, используя этот метод, мы получим среднее арифметическое значение длины. Имея систему обработки изображения, мы имеем возможность измерить площадь каждой частицы. Тем самым мы получим значение  $D[2,0]$ . Если использовать прибор, работа которого основана на принципе электростатической чувствительности, то мы сможем измерить объем каждой частицы, затем сумму значений объемов разделив на количество частиц, мы определим средний объем или средний эквивалентный диаметр. Метод светорассеяния позволяет определить поверхность распределенных в объеме некоторого растворителя частиц, так как в зависимости от удельной поверхности уменьшается или увеличивается светорассеивание в проходящем свете. Для измерений пригодны любые денситометрические устройства. Современные приборы для аналитических целей снабжены дополнительно зональными светофильтрами и дополнительными устройствами, обеспечивающими функциональность в различных областях науки и практики.

## Методические указания и порядок выполнения работы

Для проведения работ студенты разделяются на группы 3-4 человека. Каждой группе дают навеску пастообразного коллоидного препарата с заданием произвести измерения удельной поверхности коллоида по методике, приведенной ниже.

### 1. Реактивы и аппаратура.

- 1.1. Мерные колбы емкостью 500 мл по ГОСТ 23932-79.
- 1.2. Пипетки на 5мл по ГОСТ 29169-91.
- 1.3. Бюретки на 25 мл по ГОСТ 29169-91.
- 1.4. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56.
- 1.5. Резиновая груша.
- 1.6. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

### 2. Проведение испытаний.

2.1. 5 мл суспензии графита известной концентрации перенести через воронку (диаметром 10-15 см) в мерную колбу (500 мл) и разбавить дистиллированной водой до метки, энергично взбалтывать в течение 1 мин. и дать 3 мин. отстояться от пузырьков воздуха.

2.2. Затем произвести расчеты:

Пример: Концентрация суспензии 67,04 г/л.

В колбе при разбавлении 670,4 мг/л. Затем рассчитать объем суспензии, требуемый для получения концентрации 2 мг/л.

$$\begin{array}{rcl} 670,4 \text{ мг} & - & 1000 \text{ см}^3 \\ 2 \text{ мг} & - & x \text{ см}^3 \\ x = 20000 : 6704 = 2,98 \text{ см}^3 \end{array}$$

Этот объем 2,98 см<sup>3</sup> рассчитан на 1 литр, а при пользовании колбами на 500 мл количество суспензии нужно взять вполтину меньше.

$$2,98 \text{ см}^3 : 2 = 1,49 \text{ см}^3$$

2.3. Затем при помощи бюретки перенести 1,49 см<sup>3</sup> суспензии из первой колбы в другую мерную колбу (500 мл), довести содержимое до метки дистиллированной водой, взболтать энергично и дать отстояться в течение 3 мин.

Полученная суспензия имеет концентрацию 2 мг/л, требуемую для определения оптической плотности.

2.4. Оптическую плотность полученной суспензии измеряют фотоэлектроколориметром ФЭК-56М. Для этого две чистые и сухие кюветы длиной 5 см тщательно ополоснуть дистиллированной водой, одну из них дважды ополоснуть приготовленной суспензией и ей же наполнить кювету до метки. Вторую кювету заполнить дистиллированной водой, также до метки.

2.5. Обе кюветы установить в гнезда держателей правого плеча, третью кювету длиной 3 см наполнить дистиллированной водой до метки, поместить в гнездо держателя левого плеча.

2.6. Измерение производить при светофильтре № 1 с длиной волны 3130А.

Кювету с суспензией помещают в правый пучок света. Кювету длиной 3 см - в левый. Индекс правого барабана устанавливают на нулевое деление шкалы оптической плотности и вращением левого измерительного барабана добиваются смыкания сектора индикаторной лампы прибора. Затем в правый пучок света вводят кювету с дистиллированной водой и вращением правого измерительного барабана вновь добиваются смыкания сектора.

2.7. Величину оптической плотности суспензии отсчитывают по правому барабану.

Измерения повторяют 2-3 раза и берут среднее арифметическое значение оптической плотности  $D_1$ , если измерения  $D_1$  отличаются друг от друга не более, чем на 1 единицу второго знака после запятой.

Например, оптическая плотность получилась: 0,66; 0,662.

Среднее значение  $D_1$  - 0,661.

2.8. Удельная поверхность частиц графита в суспензии подсчитывается по формуле:

$$S = 2825 \cdot D_1 \text{ м}^2/\text{г}$$

Пример:  $S = 2825 \cdot 0,661 = 1867,0 \text{ м}^2/\text{г}$

За результат принимают среднее арифметическое значение определений удельной поверхности двух параллельных проб.

### Задание

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с фотоэлектроколориметром ФЭК-56М.
2. Ознакомиться с фотоэлектроколориметром ФЭК-56М и проставить на схеме наименование позиций.



3. Произвести разведение коллоидных растворов, полученных в разных условиях активации.
4. Выполнить измерения оптической плотности разведенных растворов.
5. Выполнить расчеты и составить отчет о проделанной работе согласно принятой форме.

### **Оформление отчета**

- 1) Для каждого из образцов определяют удельную поверхность частиц в коллоидном препарате.
- 2) После выполнения измерений студенты соединяют результаты расчетов в таблицу данных и строят график зависимости удельной поверхности препаратов от времени температуры активации графита.
- 3) Из анализа таблицы видно, что величина удельной поверхности в образцах 1,2,3,4 проходит через максимум в интервале температур активации  $90...150^{\circ}\text{C}$ .

### **Контрольные вопросы**

1. В чем сущность метода измерений удельной поверхности?
2. Как выполнить обеспечить необходимую прозрачность анализируемого раствора?
3. Как проявляются эффекты уменьшения размеров частиц коллоидных растворов, в каких пределах размеров частиц чувствителен данный метод?
4. Как устроен прибор ФЭК-56М?
5. Какие эффекты ограничивают чувствительность и точность измерений размеров частиц?
6. Как влияет температура активации на удельную поверхность и размер частиц?

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Инструкция по эксплуатации прибора ФЭК-56М Москва, 1986 г.
2. Ю.С.Липатов. Межфазные явления в полимерах. Киев: «Наукова думка», 1980, 260 с. с ил.
3. А.С.Фиалков. Углеродистые материалы. М.: "Энергия", 1979 г.
4. Справочник по электротехническим материалам. Под ред. Ю.В.Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. т.3. Л.: «ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ» Ленингр. отделение., 1988, 728 с. с ил.

## ИНСТРУКЦИЯ

### по охране труда и технике безопасности при эксплуатации фотоэлектрического калориметра типа ФЭК-56М

#### I. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБОРУДОВАНИЯ

**Фотоэлектрический калориметр типа ФЭК-56М** предназначен для широкого круга аналитических исследований различных водных растворов веществ, а также суспензий и эмульсий. Питание аппарата осуществляется от двухфазной сети переменного тока частотой 50 Гц, напряжением 220 В с допустимым отклонением + 6% от номинального значения. Аппарат состоит из источника питания, преобразующего сетевое напряжение в постоянное напряжение +12 и -24 В, измерительной части с оптическим блоком, оснащенного зональными светофильтрами и кварцевыми кюветами, устройства вывода информации.

Аппарат не имеет электрических блокировок и специальных средств защиты кроме механических шторок, прикрывающих рабочую измерительную зону от попадания света извне.

На аппаратах **ФЭК-56М** проводится количественный химический анализ металлов, сплавов и неметаллических материалов, путем их растворения в водных растворах кислот и щелочей с последующим определением концентрации окрашенных производных. Кроме того, прибор используется для определения оптической плотности взвесей, суспензий, эмульсий с целью определения размеров частиц или их концентрации в растворе. Образцы в виде растворов помещают в стандартные кюветы из кварцевого стекла.

При использовании установок для рентгеноструктурного анализа основную опасность для работающих представляет световое излучение, напряжение сети электропитания, а также используемые реактивы. На аппаратах **ФЭК-56М** источниками аварийной ситуации могут быть:

- а) световое излучение осветительной лампы при прямом попадании в глаза;
- б) острые кромки кювет;
- в) термический ожог при касании блока излучателя.

#### II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

1. К работе с аппаратами **ФЭК-56М** допускаются лица не моложе 16 лет.
2. Сотрудники, работающие на **ФЭК-56М**, должны проходить обязательный медицин-

ский осмотр при поступлении на работу, ежегодные медицинские осмотры и пользоваться защитными очками.

3. К работе с аппаратами допускаются люди, прошедшие аттестацию
4. и инструктаж по правилам радиационной ТВ.
5. К работе на **ФЭК-56М** допускаются лица, прошедшие проверку знаний по ПТЭ и ПТБ при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением II квалификационной группы до 1000 В.
6. При работе на **ФЭК-56М** руководствуются техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации и настоящей инструкцией.

### **III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ.**

1. Помещение должно содержаться в чистоте.
2. Запрещается давать на осветительную лампу большую нагрузку, чем предусмотрено паспортными данными и актом технического осмотра.
3. Юстировка кювет и другие наладочные работы должны вестись при минимально возможном режиме накала ( $I=1$  А,  $U=12$  В).
4. Юстировочные работы необходимо проводить с использованием защитных очков.
5. К ремонту аппарата допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт должен проводиться под руководством специалиста-механика и при полном отключении аппарата от сети.
6. К месту работы и приборам не должны допускаться посторонние лица.
7. Работа студентов разрешается только при полностью собранных аппаратах и всех закрытых кожухах аппаратов, предусмотренных инструкцией. В этом случае все токоведущие части как высокого, так и низкого напряжения закрыты и недоступны для прикосновения.
8. Необходимо следить за исправностью заземления в аудитории. При разливе токоведущих растворов необходимо обесточить окружающие приборы во избежание поражения током через электролит.
9. Смена кювет должна обязательно производиться при закрытых шторках источника света.
10. Сотрудникам и студентам, работающим на приборе, запрещается разбирать осветительный блок с целью юстировки при включенной лампе. Юстировка лампы производится только обученным персоналом в защитных темных очках.

## Лабораторная работа № 2

# ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОКРЫТИЯ ИЗ КОЛЛОИДНОГО ПРЕПАРАТА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В ПОКРЫТИИ

*Объем учебных часов на проведение работы – 4 часа*

### Цель работы

1. Ознакомиться с дифрактометрическим методом рентгенофазового анализа многофазных полидисперсных покрытий с нанокристаллическими выделениями и аморфизированной фазой.
2. Изучить работу рентгеновского дифрактометра с фокусировкой лучей по Бреггу-Брентано.
3. Изучить методику получения электропроводящих покрытий из коллоидного препарата с наноразмерными углеродными частицами.

Раздел курса дисциплины "Функциональные наноматериалы, их фундаментальные свойства, физические модели и применение"

### Общие сведения

Одним из перспективных материалов для покрытий является графит - носитель ценного набора качеств, обусловленных его структурой и физико-химическими свойствами. Так, например, графит имеет стабильные электрофизические свойства в широком интервале температур и занимает промежуточное положение между металлами и полупроводниками.

Технологичным и высокопроизводительным методом является формирование графитовых покрытий из суспензий и паст с последующей сушкой при 1000С. Метод позволяет покрывать изделие практически, неограниченных размеров и сложной конфигурации в том числе, имеющие полости и глубокие отверстия малого диаметра. Кроме того, метод снимает большинство требований, предъявленных к теплофизическим свойствам материала подложки.

Технология получения графитовых покрытий из суспензий включает три основные операции: активацию исходного порошка, нанесение суспензии на подложку, сушку при 20-250<sup>0</sup>С. Операция активации предназначена для формирования графито-

вого покрытия с высокой адгезией и когезией, а также для придания седиментационной устойчивости. Активацию исходного порошка проводят в две стадии. Порошок графита сначала измельчают до размеров 1-50 мкм, затем смешивают с активирующим веществом. В качестве активирующих веществ можно использовать, во-первых, поверхностные вещества (ПАВ) - олеат натрия, силикат калия, сульфатцеллюлозный щелок, поливиниловый спирт и т.п. Во-вторых, химически активные вещества - азотную кислоту в присутствии концентрированной серной кислоты, двуокись свинца, бихромат калия, , перекись водорода.

В первом случае активация происходит в результате адсорбционного взаимодействия поверхности графита с ПАВ, что не обеспечивает длительной седиментационной устойчивости суспензии, а также, достаточной адгезии к выбранной подложке. Кроме того, присутствие ПАВ в ряде случаев нежелательно, поскольку вызывает образование нагара и газовыделение при температурах свыше 450<sup>0</sup>С.

Во втором - активация графитового порошка происходит при химическом взаимодействии графита с активирующей средой. При температурах, порядка 60-1100С инертный графит вступает в химическое взаимодействие с некоторыми окислителями, образуя, после ряда технологических операций, ультрадисперсную суспензию графит-вода (или спирт, или ацетон) с размером частиц от десятков до сотен нанометров. Поверхность графитовых частиц покрывается кислородосодержащими функциональными группами, обеспечивающими как адсорбционное взаимодействие практически с любой подложкой, так и поликонденсационные процессы друг с другом, что определяет формирование упорядоченной структуры покрытия с высокой когезионной прочностью и слоистой микроструктурой.

Метод рентгеноструктурного анализа полидисперсных углеродных материалов основан на изучении закономерностей образования и изменения дифракционной картины, возникающей при взаимодействии рентгеновских лучей с кристаллической решеткой графита. Простое и наглядное объяснение дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл дали независимо друг от друга профессор Московского университета Ю.В.Вульф и английские физики В.Л.Брэгг и В.Г.Брэгг. Формула, ими выведенная, называется формулой Вульфа-Брэггов.

Если на кристалл падает пучок монохроматических рентгеновских лучей под углом  $\theta$  к атомным плоскостям, то отраженные от атомных плоскостей под тем же углом лучи интерферируют, ослабляя, или усиливая друг друга, в зависимости от разности хода между ними. Амплитуды отраженных (на дифракционной решетке из атомных

плоскостей) лучей будут складываться в том случае, если разность хода кратна длине волны  $\lambda$  рентгеновских лучей, или:  $n\lambda = 2d \sin(\theta)$

Это и есть формула Вульфа-Брэггов. Она определяет направление максимумов отраженных рентгеновских лучей. Формулой удобно пользоваться для интерпретации рентгенограмм поликристаллических веществ. Образец, состоящий из большого количества мелких (1...50 мкм в диаметре) кристалликов, произвольно ориентированных в пространстве, при освещении монохроматическими рентгеновскими лучами дает дифракционную картину в виде расходящихся (от места дифракции и интерференции) конусов. Сечение этих конусов плоскостью, в которой движется регистрирующая система дифрактометра, дает набор интерференционных максимумов, позволяющих произвести идентификацию кристаллической структуры. При взаимодействии характеристического рентгеновского излучения с покрытием, содержащем наноразмерные частицы условия дифракции и интерференции нарушаются, возникает эффект расширения линий. По ширине которых рассчитываются размеры блоков когерентного рассеяния, величины микронапряжений и другие характеристики тонкой кристаллической структуры материалов. В качестве модельных покрытий с наноразмерными частицами в лабораторной работе используют электропроводящие покрытия из коллоидных форм углерода.

Для медных анодов рентгеновских трубок на образцах, содержащих чистый графит наблюдается значительное проникновение рентгеновского излучения в образец, состоящий преимущественно из легких элементов приводит к отклонению положения “отражающей” поверхности образца от плоскости фокусировки и смещению центра тяжести. В подготовленных для лабораторной работы образцах толщина слоя покрытия составляла не менее 0,1 мм, что существенно превышает глубину проникновения характеристического излучения медного анода в материал покрытия.

Учитывая значительные физические уширения линий, линии с большими индексами не могут быть зарегистрированы прибором и, поэтому, анализ уширения при взаимном влиянии размеров блоков когерентного рассеяния и микродеформаций в лабораторной работе не проводят.

Относительно малые части объема вещества с высокой степенью упорядочения вызывают более интенсивную дифракцию рентгеновских лучей, чем участки слабо упорядоченные. Так, наличие в материале до 70-80% слабо графитизированных веществ может не обнаруживаться по профилю дифракционных линий, т.е. не давать второго пика интенсивности линий (002) и (004) и не оказывать заметного влияния на уг-

ловое положение соответствующих максимумов. В связи с этим межслоевое расстояние целесообразно (если это возможно) оценивать по нескольким линиям дифракционного спектра.

Межслоевое расстояние наиболее широко используется для определения степени трехмерного упорядочения (степени графитации)  $g$ :

$$g = (0.344 - c/2) / (0.344 - 0.3354),$$

где: 0,344 - межслоевое расстояние вещества с полностью неупорядоченной структурой, нм; 0,3354 - межслоевое расстояние графитового монокристалла, нм;  $c/2$  - межслоевое расстояние исследуемого материала.

К числу наиболее существенных дефектов, нарушающих графитовую решетку, следует отнести межслоевые атомы углерода, а также вакансии и поры.

Концентрация межслоевых атомов углерода находится в пределах 2...10%. Тот факт, что между слоями находятся главным образом атомы углерода и водорода, доказано результатами химического анализа.

#### **Методические указания и порядок выполнения работы**

Измерения проводят на рентгеновском аппарате для структурного анализа ДРОН 2,0 (ТУ-25-07-676-70) с гониометром ГУР5 (главный радиус гониометра 180 мм). Для измерений был выбран “тета - два тета” способ регистрации с расположением образца на главной оси гониометра.

Коллимационные вертикальные (ограничивающие горизонтальное расхождение пучка рентгеновских лучей) щели имели размер 2 и 0,5 мм, В вертикальном направлении пучок ограничивали горизонтальная щель 8 мм и щели Соллера с угловой расходимостью 1,5 градуса.

Угловая скорость счетчика составляла 1 град/мин (при записи рентгенограмм фазового анализа), либо 1/4 град/мин (при записи рентгенограмм для определения величин микронапряжений). Для анализа использовали излучение медного анода с никелевым фильтром (прибор ДРОН 2.0) (фильтр расположен перед фотоэлектронным множителем).

Для исследований используют модельный образец покрытия, полученного осаждением и коллоидного раствора на подложку ультрадисперсного аморфизированного путем химического окисления порошка.

Подготовленную пластину с покрытием нужных размеров закрепляют в полном кольцевом держателе образцов на предметном столике ГУР-5. Обработка рентгенографических данных заключается в графической обработке профиля линии, построенной

самописцем прибора. Измерения межплоскостного расстояния выполняют по центру тяжести дифракционной линии.

Анализ рентгенограмм выполняют графическим методом. Расчет межплоскостного расстояния по центру тяжести дифракционной линии производили с учетом поправок на инструментальное поглощение. Поправку находили по формуле:

$$2\Theta = 2\Theta_{\text{пр.эксп.}} + (2\Theta_{\text{эт.табл}} - 2\Theta_{\text{эт.эксп}})$$

где  $2\Theta_{\text{эт.табл}}$  для линии (110) железа на излучении медного анода. При съемке эталонного образца инструментальная поправка составила 0,015 град.  $2\Theta$ , что для практических расчетов не существенно. Межплоскостное расстояние  $d$  находили по формуле Вульфа-Брэггов:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta,$$

где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения: 0.154178 нм;  $\Theta$  - угол отражения;  $n$  - порядок отражения ( $n = 1$ ).

Для измерения полуширины рентгеновского профиля из точки максимальной интенсивности опускали перпендикуляр на ось  $2\Theta$  ( $\Theta$  - угол отражения). Разделяли отрезок между этой точкой и точкой пересечения перпендикуляра с линией фона пополам, через эту точку параллельно линии фона проводили отрезок между линиями профиля. Полуширина дифракционной линии  $B_0$  этом случае равна проекции полученного отрезка на координатное направление на диаграмме  $2\Theta$ .

Для определения истинной полуширины  $\beta$  образцов вводили поправку на инструментальную полуширину  $b_0$  по эталонному образцу порошкообразного железа с размером отоженных в вакууме частиц 20...30 мкм. Эталонный образец готовили так же, как и экспериментальные образцы материалов. В связи с очень значительным уширением линий, поправка на инструментальное уширение линий составляла мене 5% от измеренной полуширины, поправку на дублетность ( $\alpha_1-\alpha_2$ ) не вводят. Истинное (физическое) уширение  $\beta$  равно:  $\beta = B_0 - (b_0)^2 / B_0$ .

Зная истинное уширение, находят величину деформаций кристаллической решетки по формуле:  $\sigma \approx E \cdot (\Delta d / d)$ , где  $E$  – модуль упругости. Зная истинное уширение находят размер блоков когерентного рассеяния в направлении перпендикулярном плоскости отражения (002) по формуле:  $L = k\lambda / \beta_p \cos\theta$ , где  $k = 0,89$ .



### **Задание**

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с высоковольтной установкой.
2. Ознакомиться с установкой и проставить на ее схеме наименование позиций.
3. Для анализа рентгенограмм студенты разделяются на группы 3-4 человека. Каждой группе дают экспериментальную рентгенограмму с заданием произвести измерения и расчет одной рентгенограммы по приведенной выше методике.
4. Составить отчет о проделанной работе согласно принятой в лаборатории форме.

### **Оформление отчета**

- 1) Для каждого из образцов рассчитывают величину размеров частиц углерода.
- 2) После выполнения измерений студенты соединяют результаты расчетов в таблицу данных. Из анализа таблицы видно, что величина размеров частиц графита в образцах 1,2,3,4 закономерно уменьшается с увеличением температуры термообработки.
- 3) По полученным данным строят график зависимости величины внутренних напряжений от температуры термообработки покрытия.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем сущность метода химической окислительной активации графитовых материалов?
2. Какие линии дифракционного спектра графита можно наблюдать на рентгенограммах нанодисперсных порошков?
3. Как на рентгенограммах проявляются эффекты уменьшения размеров частиц фазовых составляющих, в каких пределах размеров частиц чувствителен данный метод?
4. Какие эффекты ограничивают чувствительность и точность измерений размеров частиц и внутренних микронапряжений?
5. Как влияет температура окисления на размер частиц покрытия?

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.И., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. М., «Металлургия», 1987.
2. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М., «Металлургия», 1975.

## ИНСТРУКЦИЯ

### по охране труда при эксплуатации дифрактометра рентгеновского общего назначения типа ДРОН-3

#### I. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБОРУДОВАНИЯ

Рентгеновский аппарат ДРОН-2,0 предназначен для широкого круга рентгеноструктурных исследований различных материалов. Питание аппарата осуществляется от трехфазной сети переменного тока частотой 50 Гц, напряжением 380/220 В с допустимым отклонением + 10% от номинального значения. Аппарат состоит из высоковольтного источника питания ВИП-2-50-60М, дифрактометрической стойки с гониометром ГУР-5, блока автоматического управления БАУ, электронно-вычислительного устройства ЭВУ-1-4, устройства вывода информации УВИ-3И-1, сцинтилляционного блока детектирования БДС-6-05, пропорционального блока детектирования БДП-2-02 и блока усилителя ФД.

С помощью рентгеновского аппарата ДРОН-2 обеспечивают питание рентгеновских трубок типа БСВ-17, БСВ-19 электрической энергией с малой силой тока (до 60 мА) и с высоким напряжением (до 50 кВ). Аппарат имеет электрическую блокировку, которая обеспечивает отключение высокого напряжения при:

- а) прекращении подачи воды, а также нарушении ее слива;
- б) отключении высоковольтного кабеля;
- в) открывании двери;
- г) снятии крышки кожуха трубки.

В рентгеновском отделе на рентгеновских аппаратах ДРОН-2 проводится рентгеноструктурный анализ металлов, сплавов и неметаллических материалов. Монолитные образцы металлов и сплавов в форме шлифов изготавливают из исследуемого материала обычными механическими способами и перед съемкой подвергают электролитической полировке для снятия наклепа. Образцы в форме столбиков и таблеток из порошка готовят измельчением материала в порошок и последующим прессованием в капилляр или стандартные кюветы.

При использовании установок для рентгеноструктурного анализа основную опасность для работающих представляет рентгеновское излучение, высокое напряжение, а также озон и окислы азота, образующиеся при работе рентгеновских установок. На аппаратах ДРОН-2 источниками аварийной ситуации могут быть:

- а) рентгеновское излучение, рассеянное на коллиматоре рентгеновской камеры;

- б) первичный пучок рентгеновских лучей, выходящих из открытого окна рентгеновской трубки;
- в) рентгеновское излучение, генерируемое кенотроном, когда он работает в режиме недокала;
- г) отсутствие или недостаточный напор воды в системе охлаждения рентгеновских аппаратов.

## **II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ**

1. К работе с рентгеновскими аппаратами допускаются лица не моложе 18 лет.
2. Сотрудники, работающие на рентгеновских аппаратах, должны проходить обязательный медицинский осмотр при поступлении на работу, ежегодные медицинские осмотры и пользоваться индивидуальными дозиметрами.
3. К работе с аппаратами допускаются люди, прошедшие аттестацию и инструктаж по правилам радиационной ТВ.
4. К работе на рентгеновских аппаратах допускаются лица, прошедшие проверку знаний по ПТЭ и ПТБ при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением III квалификационной группы до и свыше 1000 В.
5. При работе на рентгеновских аппаратах руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80 и санитарными правилами работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения, а также техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации рентгеновских аппаратов и настоящей инструкцией.
6. Женщины освобождаются от работ на весь период беременности, а также на период кормления грудью.

## **III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ**

1. Помещение рентгеновской кабины должно содержаться в чистоте.
2. Запрещается давать на рентгеновскую трубку большую нагрузку, чем предусмотрено паспортными данными трубки и актом технического осмотра.
3. Юстировка камер и другие наладочные работы должны вестись при минимально возможном режиме рентгеновской установки ( $I=2$  мА,  $U=10$  кВ).
4. Юстировочные работы необходимо проводить с максимальным использованием защитных средств (переносные экраны из свинца, экраны и очки из стекла с высоким содержанием оксида свинца, различные тубусы, ограничивающие расходимость пучка).
5. Неиспользуемые в данный момент трубки должны быть отключены от напряжения и наглухо закрыты свинцовыми задвижками.

6. Необходимо помнить, что лучшая защита от рентгеновского излучения - защита "временем" и "расстоянием". Поэтому при всех работах на рентгеновских установках, особенно во время наладочных работ, необходимо:

а) располагать рабочие места на максимально удаленные расстояния от источников излучения;

б) сокращать время пребывания в радиационно-опасных зонах.

7. Производить ежемесячно профилактику рентгеновских камер, оптики и гониометрических устройств с целью поддержания их в рабочем состоянии.

8. Если при выключении источника питания ВИП-2-50-60М высокое напряжение снижается медленно, что видно по показаниям киловольтметра, это значит, что не сработало падающее реле, снимающее заряд с высоковольтных конденсаторов. В этом случае, прежде чем менять рентгеновские трубки, кенотроны или переставлять кабели, необходимо подождать пока стрелка киловольтметра дойдет до нуля, т.е. пока высоковольтные конденсаторы разрядятся через делитель напряжения.

9. К ремонту аппарата допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт должен проводиться под руководством специалиста, имеющего квалификационную группу не ниже IV до и свыше 1000 В и при полном отключении аппарата от сети.

10. К месту работы и приборам не должны допускаться посторонние лица.

11. Работа разрешается только при полностью собранных аппаратах и всех закрытых кожухах аппаратов, предусмотренных инструкцией. В этом случае все токоведущие части как высокого, так и низкого напряжения закрыты и недоступны для прикосновения.

12. Необходимо следить за исправностью заземления. Аноды рентгеновских трубок не заземлены. Поэтому при смене трубок особое внимание следует обратить на исправность изоляции кожухов трубок.

13. Отключение высоковольтного кабеля и смена рентгеновской трубки должна обязательно производиться при выключенных аппаратах. Необходимо разрядить высоковольтные конденсаторы высоковольтного источника питания, для чего необходимо отсоединить высоковольтный кабель от защитного кожуха и заземлить электровывод кабельного наконечника.

14. При возникновении аварийной ситуации необходимо выполнить следующее:

а) услышав звуковой сигнал, следует немедленно отключить высокое напряжение нажатием кнопки "стоп", выключить установки и устранить неисправность. Аппарат ДРОН-2 отключается нажатием кнопки "выкл.";

б) немедленно поставить в известность о случившемся начальника СРБ.

15. При работе неиспользованные выходные окна трубки должны быть закрыты свинцовыми заглушками, а оперативный стол закрыт шторками из просвинцованной резины или экранами из просвинцованного стекла.

### **Лабораторная работа №3**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОВОЛОКИ ИЗ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ**

*Объём учебных часов на проведение лабораторной работы – 4 часа*

#### **Цель работы**

Изучение свойств функциональных материалов на примере сплавов с памятью системы никель-титан; экспериментальное определение термомеханических свойств проволоки выполненной из материала с памятью. (Тема 1 курса дисциплины – функциональные наноматериалы и их свойства и тема 4 – актуаторы на основе сплавов с памятью)

#### **Задачи работы**

1. Построение диаграммы растяжения в мартенситной фазе.
2. Определение максимального усилия развиваемого образцом при обратном аустенитно-мартенситном превращении.

#### **Основные теоретические положения**

Материалы с памятью – это материалы, специфические свойства которых связаны со способностью преобразовывать подводимую тепловую энергию в механическую работу на уровне кристаллов, т.е. на межатомарном уровне.

Свойство памяти присуще, главным образом, металлическим сплавам, но наблюдаются также у некоторых видов керамики и полимеров. Наиболее характерным материалом с памятью являются сплавы системы "никель-титан".

Основные свойства этих сплавов связаны с мартенситными превращениями, которые порождаются как механическими усилиями, так и изменением температуры.

Второй способ восстановления деформации, называемый «эффектом памяти» (ЭП), связан с изменением температуры путём нагрева через интервал мартенситных превращений в диапазоне температур  $A_n - A_k$ . Развиваемые при этом усилия значительно больше, чем усилия, затрачиваемые на деформирование в мартенситной фазе, и при определённых условиях в процессе восстановления может совершаться механическая работа. Способность сплава преобразовывать тепловую энергию в механическую работу в совокупности с ЭП называется термомеханической памятью (ТМП).

В отличие от традиционных конструкционных материалов зависимости «напряжение – деформация» и «деформация - температура» в сплавах с памятью является связанным и, во-вторых, это соотношение имеет выраженную нелинейную форму.

Механизм восстановления деформации, вызванной изменением температуры заключается в следующем.

Деталь, выполненную из материала, обладающего ЭП, пластически деформируют при температуре  $T_n$  выше температурного диапазона мартенситных превращений (рис. 2) с целью придания ему определенной формы, например, прямого стержня. Затем полученная деталь охлаждается до температуры  $T_0$  ниже температуры конца мартенситного превращения  $M_k$ , чтобы обеспечить полное протекание мартенситного превращения.

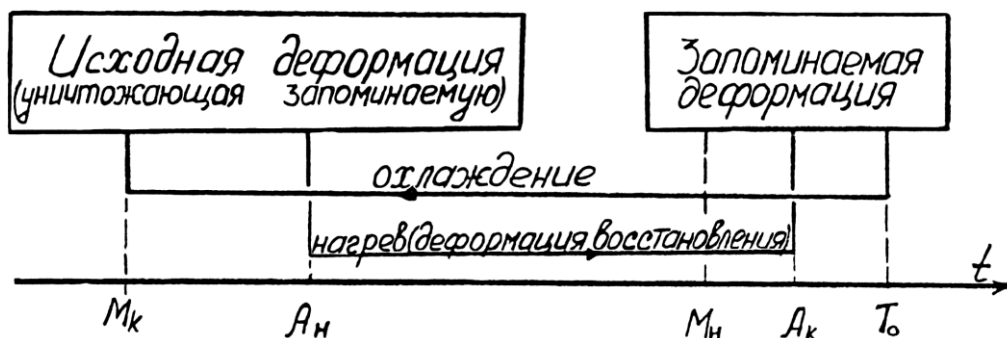


Рис. 2

Так как в этой температурной области материалы с памятью обладают высокой пластичностью, то детали при относительно небольших нагрузках можно придать некоторую промежуточную деформацию, например, растянуть стержень (проволоку). Эта деформация является исходной для последующего восстановления.

Если после этого деталь нагреть до температуры  $A_n$  начала обратного фазового превращения, то исходная деформация начинает восстанавливаться таким образом, что деталь начинает возвращаться к форме, приданной ей при температуре  $T_n$ . Процесс восстановления, как и фазовые превращения, завершается при температуре  $A_k$ . При этом длина стержня сократится и станет равной исходной.

Температуры превращения зависят от состава сплава и условий обработки. У наиболее известного, как сплава с памятью формы, интерметаллида  $TiNi$  при изменении концентрации  $Ni$  от 50 до 52 ат.% температуры фазовых переходов снижаются на 100...200°C.

Связь между развиваемым в процессе восстановления напряжением и деформацией можно описать соотношением:

$$\sigma = E(T) \cdot \varepsilon^m \quad (1)$$

где  $E(T)$  - напряжение текучести на единицу деформации при температуре  $T$  ;  
 $\varepsilon = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)$  - истинная деформация;  $\Delta l, l$  - удлинение и длина.

Полная истинная деформация при максимальной нагрузке определяется следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_T + \varepsilon_H + \varepsilon_O \quad (2)$$

где (рис. 2)  $\varepsilon_y$  - упругая деформация;  $\varepsilon_T$  - неупругая деформация, обуславливающая некоторый возврат формы при снятии нагрузки, наиболее заметная в области низких напряжений;  $\varepsilon_E$  - запоминаемая исходная деформация, восстанавливаемая при последующем и обратном превращении;  $\varepsilon_f$  - остаточная деформация.

Величина деформации, реализуемая за счет ЭП, может быть намного выше, чем упругая деформация в обычных материалах. Так, например, для сплавов никель-титан и медь-цинк-алюминий полностью восстанавливаемая относительная деформация достигает 6...8%. Весьма важно, что в сочетании с большими деформациями в процессе восстановления развиваются и большие усилия, величина которых существенно больше, чем усилия, затраченные на деформирование материала в мартенситной фазе. Так, например, для сплавов *Ni-Ti* эти напряжения соответственно равны 200-250 МПа и 600-800 МПа. Большие усилия в сочетании с большими деформациями свидетельствуют о том, что в процессе восстановления совершается механическая работа.

По поводу выражения (2) необходимо отметить следующее. Величина остаточной деформации определяется величиной исходной -  $\varepsilon_E$  , причем для каждого сплава существует некоторое максимальное значение  $\varepsilon_E^{\max}$  , при котором происходит полное восстановление, когда остаточная деформация равна нулю. В частности, для сплавов никель-титан эта величина составляет 6... 10 % в зависимости от содержания никеля и легирующих добавок. Это имеет существенное значение при проектировании активных элементов (актуаторов) на основе сплавов с памятью.

## **Программа и методика проведения эксперимента**

### *1. Общие положения*

1.1. Испытания по пунктам 2.1 – 2.2 проводятся при отсутствии внешних механических факторов.



1.2 Климатические условия:

- температура от 20<sup>0</sup> до +30<sup>0</sup>С;
- относительная влажность воздуха от 45 до 80%;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа (от 630 до 800 мм. рт. ст).

1.3. Условия и порядок проведения испытаний, установленные в настоящей программе являются обязательными при проведении испытаний и могут быть изменены на основании соответствующего документа.

1.4. Экспериментальные исследования проводятся с оформлением протоколов испытаний.

### *2. Порядок проведения эксперимента*

2.1. Определение соответствия чертежу.

2.2. Построение диаграммы растяжения в мартенситной фазе.

2.3. Определение максимального усилия развиваемого образцом при обратном аустенитно-мартенситном превращении.

### *3. Меры безопасности*

3.1. К работе допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, прошедшие производственное обучение и инструктаж по технике безопасности.

3.2. На месте производства работ не допускается нахождение лиц, не имеющих прямого отношения к производимой работе.

3.3. К испытаниям на разрывной машине допускается руководитель, прошедший аттестацию по технике безопасности и имеющий допуск к работе на используемом аппарате.

3.4. Все студенты, выполняющие лабораторную работу, должны быть проинструктированы руководителям по правилам техники безопасности и эксплуатации используемого оборудования и приборов.

3.5. После инструктажа студенты обязаны расписаться в "Журнале регистрации инструктажа по технике безопасности.

3.6. Не допускается самостоятельная работа студентов на лабораторном оборудовании без руководителя.

### *4. Условия и порядок проведения эксперимента*

4.1. Перед началом каждого вида испытаний каждого образца выполняется пункт 2.1.

4.2. Испытания по пункту 2.1. проводятся в следующей последовательности:

- Приложить к образцу растягивающую нагрузку путем вращения ручки приложения нагрузки разрывной машины.

- Величина деформации определяется по показаниям шкалы тензометра. Максимальная величина деформации – 10% первоначальной длины.

- Зафиксировать промежуточные и конечное значение нагрузки.

4.3. Испытания по пункту 2.2. проводятся в следующей последовательности:

- Производим нагрев образца электрическим током. Фиксируем время нагрева включением секундомера.

- Определяем начало увеличения нагрузки на шкале разрывной машины и фиксируем время. По формуле  $T = f(\rho, \dot{A}, t, V)$  определяем  $\dot{A}_f$  - температуру начала мартенситно-аустенитного превращения.

- Фиксируем максимальное усилие развиваемое образцом на шкале нагрузки разрывной машины.

- Испытания по п.п. 4.1. ... 4.3. повторить три раза.

#### 5. Оснастка и оборудование

5.1. Разрывная машина с нагрузочной способностью до 5000 Н.

5.2. Тензомер механический.

5.3. Набор проводов.

5.4. Источник постоянного тока А 512 25 G (12 V, 25 Ah).

5.5. Амперметр Ц 4342 – М1.

5.6. Реостат с диапазоном 0...100 Ом

5.7. Секундомер.

#### Отчётность

1. Все параметры, получаемые в процессе испытаний заносить в протокол испытаний.

2. Проводить обработку результатов испытаний по настоящей программе с оформлением акта.

#### Литература:

1. О.И. Крахин Интеллектуальные наноматериалы для космической техники. Конспект лекций.

2. Крахин О.И. Проектирование элементов конструкций апертурных антенн и ФАР/ М. МАИ 1998г. 48 с.

3. Крахин О.И. Расчёт и проектирование элементов антенных конструкций/ М. МАИ 1999г. 64 с.

4. Крахин О.И., Кузнецов А.И., Косов М.Г.. Материалы с термомеханической памятью в станкостроении/ М., ВНИИТЭМР, 1988г.

## Приложение 1

Лист 1  
Всего листов \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 200\_\_  
г.

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ  
по пункту \_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_

№ \_\_\_\_\_  
(условное обозначение)

Объект – проволока из материала с памятью

№ п/п	$l$ , мм	$\Delta l$ , мм	$\sigma$ , МПа	Сила тока, А	Время, секунда	Примечание
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						

---

## Приложение 2

АКТ испытаний № \_\_\_\_\_

## **ГЛАВА 2. СВЕРХТОНКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЕЙ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ**

### **Лабораторная работа №4**

#### **ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА СВЕРХТОНКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

*Объём учебных часов на проведение работы – 4 часа*

#### **Цели работы**

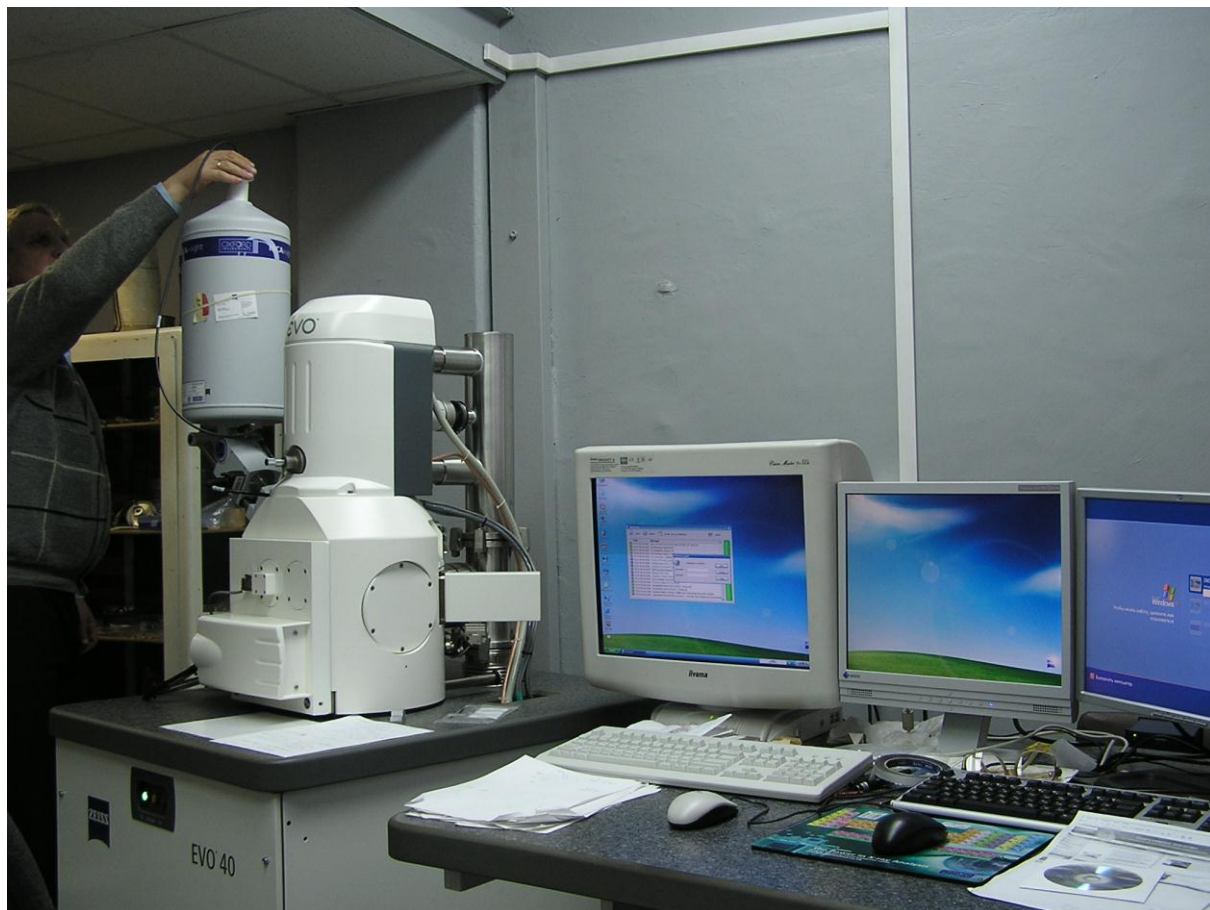
1. Ознакомиться с работой полупроводниковой энергодисперсионной приставки INCA (Oxford) в комплексе со сканирующим электронным микроскопом EVO-40 (Karl-Zeiss).
2. Исследовать наноразмерные пленки из серебра и оксида алюминия и ознакомиться с технологией их изготовления.
3. Исследовать по индивидуальному заданию преподавателя в соответствии со специализацией студента пленки защитных покрытий на основе систем Si-Ti-Mo-B, Si-Ti-Mo-B-Y, Si-Ti-Mo-Fe, Si-Ti-Mo-V.

#### **Специализированное оборудование для анализа.**

Сканирующий электронный микроскоп EVO-40 (Karl-Zeiss) предназначен для научных работ в современных научно-исследовательских и учебных лабораториях. В качестве важного функционального дополнения микроскоп комплектуется энергодисперсионной приставкой для локального рентгеноспектрального микроанализа. Прибор состоит из вакуумной системы и электронных систем регистрации: полупроводникового датчика рентгеновского излучения и системы обработки данных. Испущенные катодом электронного микроскопа (гексаборид лантана) электроны ускоряются высоким напряжением (от 5 до 25 кВ), проходят конденсоры и попадают в систему фокусирования электронного луча на образце. При воздействии электронного луча высоких энергий из электронных оболочек атомов выбиваются электроны, что в свою очередь приводит к серии характеристических электронных переходов в атомах и возникновению рентгеновских квантов энергии. Эти кванты энергии регистрирует полупроводниковый охлаждаемый жидким азотом датчик. После сбора информации о частоте и интенсивности линий рентгеновского спектра, испускаемого образцом под воздействием электронов первичного пучка, система обработки данных рассчитывает химический состав

исследуемого материала. Прибор рассчитан на работу от сети переменного тока частотой 50-60 Гц, напряжением 220В с допустимым отклонением  $\pm 10\%$  от номинального значения. Общий вид электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой для микроанализа показан на рис.1.

Объектами исследования в электронном микроскопе являются электропроводящие поверхности: изломы металлов и сплавов, керамических материалов, порошки, фольги и др.



**Рис.1**

### **Общие сведения**

Химический (поэлементный) состав образца может быть определен из анализа рентгеновских спектров, испускаемых образцом материала под воздействием высокоэнергетичных электронов, испускаемых электронной пушкой микроскопа. Каждый элемент может быть идентифицирован по испускаемому спектру рентгеновского излучения, как по отпечаткам пальцев руки. Этим способом можно анализировать частицы размерами менее 1000 нм, хотя уменьшение размеров частиц в данном случае наталкивается на ряд принципиальных затруднений, рентгеновский микроанализ в настоящее

время является наиболее распространенным способом анализа состава микрочастиц и выделений в металлах и сплавах.

Методы рентгеноспектрального анализа основаны на возбуждении внутренних переходов электронов в их электронных оболочках, что приводит к появлению характеристических линий спектра испускания для каждого из атомов периодической системы.

Переходы внутренних глубоколежащих электронов с уровня  $n_1$  на  $n_2$  дают частоты, которые можно оценить по хорошо известной формуле Ридберга:

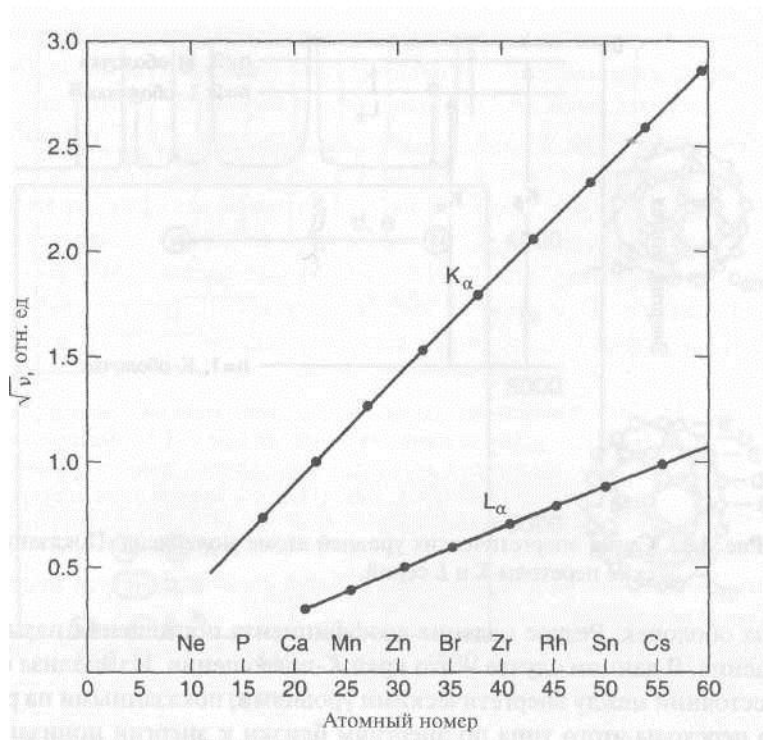
$$h\nu = \frac{me^4Z^2}{32\pi\epsilon_0^2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

где  $Z$  — атомное число, другие символы имеют свое обычное значение. Зависимость частоты  $\nu$  от атомного числа для линии  $K\alpha$ , самого нижнего рентгеновского перехода с  $n_1 = 1$  на  $n_2 = 2$

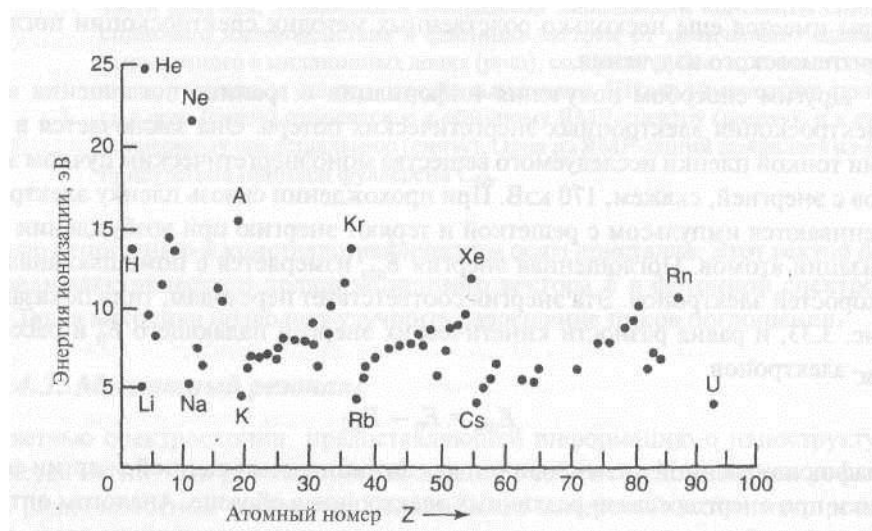
$$\sqrt{\nu} = a_K(Z - 1)$$

называется законом Мозли. Множитель  $(Z-1)$  появился в числителе вместо  $Z$  из-за экранирования заряда ядра одним оставшимся в состоянии  $n_1 = 1$  электроном, что понижает эффективный заряд ядра до  $Z-1$ . Аналогичное соотношение можно использовать и для следующей по энергии линии, соответствующей переходу между  $n_1 = 2$  и  $n_2 = 3$ . На рис.2 приведен график зависимости  $\nu$  от атомного числа  $Z$  экспериментально измеренных линий  $K\alpha$  и  $L\alpha$  для разных элементов периодической системы с  $Z = 15$  до  $Z = 60$ . Измерения на основе закона Мозли могут обеспечить информацию об атомарном составе наноматериалов почти для всех, за исключением самых легких элементов. Энергии ионизации внешних электронных оболочек атомов в большей степени зависят от количества электронов на незаполненных оболочках, чем от атомного номера, как можно видеть на рис.3. Эти энергии лежат в видимом или ближнем ультрафиолетовом диапазоне.

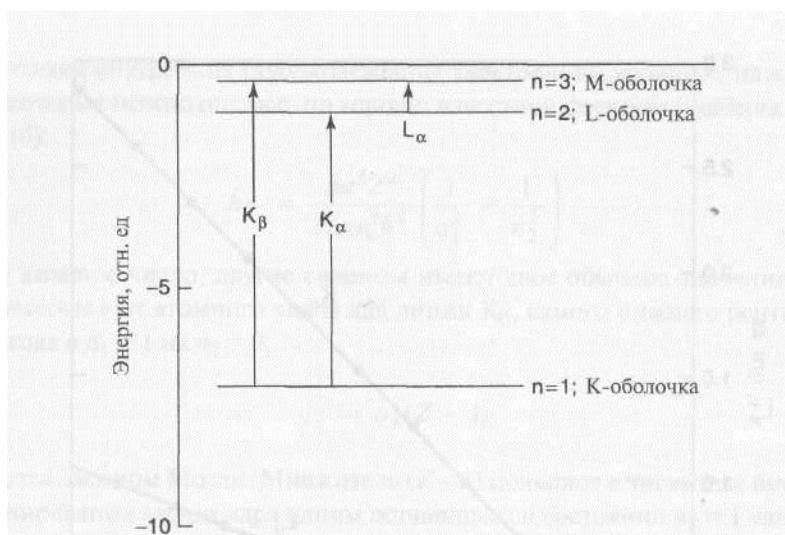
Высокоэнергетический фотон способен удалить электрон с любого уровня атома, энергия ионизации которого меньше энергии падающего фотона. Когда энергия фотона становится меньше максимального потенциала ионизации, соответствующего  $K$ -оболочке, электроны с  $n = 1$  более не могут быть удалены, и коэффициент поглощения рентгеновского излучения резко падает. Он, однако, не падает до нуля, так как энергии фотонов все еще достаточно для возбуждения электронов с  $n = 1$  на верхние незанятые уровни, такие как  $3d$  или  $4p$ , или для выбивания электронов с  $L$  ( $n = 2$ ),  $M$  ( $n = 3$ ) и других оболочек.



**Рис.2.** Зависимость частоты рентгеновских линий  $K_{\alpha}$  и  $L_{\alpha}$  от атомного номера, иллюстрирующая закон Мозли



**Рис.3.** Ионизационный потенциал внешнего электрона разных химических элементов, определенный экспериментально



**Рис.4.** Схема энергетических уровней атома молибдена. Показаны рентгеновские переходы  $K$  и  $L$  серий

Резкое падение коэффициента поглощения называют краем поглощения. В данном случае - это край К-поглощения. Из анализа относительных расстояний между энергетическими уровнями, показанными на рис.4, ясно, что переходы этого типа по энергиям близки к энергии ионизации, так что они определяют то, что называется "тонкой структурой края поглощения". Она дает информацию о состоянии связей рассматриваемого атома. Разрешение отдельных переходов в этой тонкой структуре может быть улучшено при использовании поляризованного рентгеновского излучения. Для изучения тонкой структуры имеется несколько родственных методик спектроскопии поглощения рентгеновского излучения.

Детектирование рентгеновского излучения и развертка в спектр может быть произведена различными способами. Наиболее популярной является энергодисперсионный детектор, обеспечивающий быстрый сбор информации о присутствующих характеристических линиях. Он позволяет определять состав образцов с точностью до 1 ат.% и обеспечивает чувствительность до 0,1 ат.%. В описываемом методе используется полупроводниковый детектор рентгеновского излучения, возбуждаемого потоком падающих электронов.

Более чувствительным и точным является дифракционный спектральный анализ с использованием монокристаллов для разложения рентгеновского излучения на спектральные составляющие. Монокристалльный спектральный анализ требует значительно больше времени для сбора информации и мало применяется для анализа образцов, состав которых не известен. Однако благодаря высокому разрешению и чувствительности, монокристалльный метод развертки рентгеновского излучения в спектр позволяет



разрешить сильно перекрывающиеся линии и добиться чувствительности 0,01% от общего содержания элементов.

### **Задание**

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с установкой EVO-40 с приставкой INCA.
2. Ознакомиться с установкой EVO-40 с приставкой INCA и проставить на ее схеме в бланке индивидуального задания наименование позиций.
3. Выполнить под руководством преподавателя базовые регулировки и добиться удовлетворительного изображения тест-объекта.
4. Выполнить анализ рентгеновского спектра, излучаемого образцом при напряжении анода 5, 10, 15 кВ. Сравнить полученные результаты элементного анализа.
5. Выполнить анализ рентгеновского спектра, излучаемого образцом в точке, при сканировании по линии и площади объекта. Сравнить полученные результаты элементного анализа.
6. Написать краткий отчет о проделанной работе в бланке индивидуального задания по установленной в лаборатории форме.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое рентгеновский эмиссионный спектр и какую информацию позволяет он получить?
2. Какие преимущества имеет метод регистрации рентгеновского спектра с помощью полупроводникового детектора?
3. В чем основные преимущества метода регистрации рентгеновского спектра с помощью кристалл-монохроматора?
4. Что такое разрешающая способность, чувствительность и какова ее величина в современных микроанализаторах?
5. Каков принцип формирования изображения в РЭМ. Что препятствует получению спектров непроводящих образцов?
6. Как изменяются состав пленок при изменении параметров анодирования?

### **Литература:**

1. Инструкция «Сканирующие (растровые) электронные микроскопы серии EVO» Karl-Zeiss Москва, 2006г.

## **ИНСТРУКЦИЯ**

### **по охране труда и технике безопасности при эксплуатации сканирующего электронного микроскопа EVO-40 (Karl-Zriss) с энергодисперсионной приставкой**

#### **I. ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА.**

Аппарат имеет электрическую блокировку, которая обеспечивает безопасность работ:

- а) при нарушениях электропитания прибор автоматически заканчивает работу, сохраняет данные и выключается;
- б) при недостаточном вакууме не включается высокое напряжение;
- в) при включенном высоком напряжении невозможно напустить воздух в колонну.

Опасность при работе на электронном микроскопе с приставкой для микроанализа представляют высокое напряжение и повышенная интенсивность электромагнитного излучения (рентгеновского) при работе в режиме максимальной яркости электронного пучка, а также возможность термического повреждения кожи при попадании на нее жидкого азота.

#### **II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ.**

1. К работе с электронным микроскопом допускаются лица не моложе 18 лет.
2. Сотрудники, работающие на электронном микроскопе, должны проходить обязательный медицинский осмотр при поступлении на работу, ежегодные медицинские осмотры.
3. К работе с прибором допускаются лица, прошедшие аттестацию и инструктаж по правилам радиационной безопасности.
4. К работе на электронном микроскопе допускаются лица, прошедшие проверку знаний по ПТЭ и ПТБ при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением III квалификационной группы до и выше 1000 В.
5. При работе на электронном микроскопе руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80 и санитарными правилами работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения, а также техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации и настоящей инструкцией
6. Женщины освобождаются от работ на весь период беременности, а также на период кормления ребенка грудью.

### III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ.

Конструкция микроскопа с точки зрения техники безопасности такова, что после правильного монтажа, при обслуживании, нет необходимости в особых мерах техники безопасности. Однако, необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с электронной аппаратурой. Микроскоп не следует использовать, главным образом, при снятых крышках, не следует осуществлять вмешательство в электрические цепи, находящиеся под напряжением при нормальном режиме работы не превосходит 0,05 мкР/час на расстоянии 0,1 м от поверхности прибора.

В помещении, где находится электронный микроскоп, должна поддерживаться чистота во избежание попадания пыли во внутреннее пространство колонны и на высоковольтную пушку при замене катода. Замену катода производить только в латексных перчатках. Замену нити катода производить при отключенном высоком напряжении. Одновременно с вскрытием корпуса катода убедиться, что разрядное устройство вошло в соединение с цилиндром Венельта для снятия остаточного заряда.

При всех работах на электронном микроскопе необходимо:

- а) исключить пребывание не работающих в данный момент сотрудников вблизи микроскопа;
- б) по возможности сокращать пребывание в радиационной зоне работающего сотрудника.

К ремонту прибора допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт следует осуществлять при выключении соответствующих цепей или всего микроскопа.

К прибору не должны допускаться посторонние лица.

Перед началом работы необходимо убедиться в наличии заземления и в полной исправности микроскопа.

Для предотвращения повышенной интенсивности излучения юстировку прибора вести при минимально возможной освещенности электронного пучка.

Наполнение резервуара с жидким азотом следует производить каждый день перед началом работы, используя защитные перчатки из грубой хлопчатобумажной ткани (с высокой теплоизолирующей способностью), в защитных очках и свободном (плотной ткани) халате.

При работе на микроскопе **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ:**

1. Вскрывать колонну микроскопа при включенном высоком напряжении;
2. Вскрывать и производить ремонт питающих блоков, не отключив рубильник общего питания микроскопа. При возникновении аварийной ситуации необходимо выключить высокое напряжение и накал катода, затем рубильник общего питания микроскопа.
3. Одновременная работа электронного микроскопа и других рентгеновских аппаратов.

Ремонт и профилактику электронного микроскопа осуществляют представители Karl-Zriss в Москве.

## Лабораторная работа №5

# РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Объём учебных часов на проведение работы – 4 часа*

### Цель работы

1. Ознакомиться с дифрактометрическим методом рентгенофазового анализа многофазных полидисперсных покрытий с нанокристаллическими включениями и аморфизированной фазой.
2. Изучить работу рентгеновского дифрактометра с фокусировкой лучей по Бреггу-Брентано.
3. Исследовать по индивидуальному заданию преподавателя в соответствии со специализацией студента пленки защитных покрытий на основе систем Si-Ti-Mo-B, Si-Ti-Mo-B-Y, Si-Ti-Mo-Fe, Si-Ti-Mo-V на различных подложках и определить их фазовый состав по набору эталонов.

### Специализированное оборудование для анализа

Рентгеновский аппарат ДРОН-2,0 предназначен для широкого круга рентгеноструктурных исследований различных материалов. Питание аппарата осуществляется от трехфазной сети переменного тока частотой 50 Гц, напряжением 380/220 В с допустимым отклонением + 10% от номинального значения. Аппарат состоит из высоковольтного источника питания ВИП-2-50-60М, дифрактометрической стойки с гониометром ГУР-5, блока автоматического управления БАУ, электронно-вычислительного устройства ЭВУ-1-4, устройства вывода информации УВИ-3И-1, сцинтилляционного блока детектирования БДС-6-05, пропорционального блока детектирования БДП-2-02 и блока усилителя ФД. Общий вид прибора приведен на рис.1.

С помощью рентгеновского аппарата ДРОН-2 обеспечивают питание рентгеновских трубок типа БСВ-17, БСВ-19 электрической энергией с малой силой тока (до 60 мА) и с высоким напряжением (до 50 кВ).



**Рис.1**

В рентгеновском отделе кафедры 903 на рентгеновских аппаратах ДРОН-2 проводится рентгеноструктурный анализ металлов, сплавов и неметаллических материалов. Монолитные образцы металлов и сплавов в форме шлифов изготавливают из исследуемого материала обычными механическими способами и перед съемкой подвергают электролитической полировке для снятия наклепа. Образцы в форме столбиков и таблеток из порошка готовят измельчением материала в порошок и последующим прессованием в капилляр или стандартные кюветы.

#### **Общие сведения.**

Метод основан на том, что при взаимодействии характеристического рентгеновского излучения с покрытием вследствие дифракции и интерференции возникает спектр линий, по угловому положению и ширине которых рассчитываются межслоевые расстояния, параметры элементарной ячейки, размеры блоков когерентного рассеяния, величины микронапряжений и другие характеристики кристаллической структуры материалов.

В качестве модельного покрытия рассматривают образец нанокристаллического железа в виде пленки, полученной сверхбыстрой кристаллизацией.

Для медных анодов рентгеновских трубок на образцах, содержащих железо, наблюдается значительное аномальное рассеяние, существенно ухудшающее условия съемки фаз, содержащих этот элемент. Кроме того, значительное проникновение рентгеновского излучения в образец, состоящий преимущественно из легких элементов приводит к отклонению положения “отражающей” поверхности образца от плоскости фокусировки и смещению центра тяжести. В подготовленных для лабораторной работы образцах толщина слоя покрытия составляет не менее 0,1 мм, что существенно превышает глубину проникновения характеристического излучения медного анода в материал покрытия.

Учитывая значительные физические уширения линий, линии с большими индексами не могут быть зарегистрированы прибором и, поэтому, анализ уширения при взаимном влиянии размеров блоков когерентного рассеяния и микродеформаций в лабораторной работе не проводят.

Анализ рентгенограмм выполняют графическим методом.

В настоящее время графический метод расчетов и метод аппроксимаций считаются устаревшими. Как правило, расчеты выполняют по программе REMM Diastec Str.Digits или другим аналогичным программам различных разработчиков. Эти программы основаны на методе анализа профилей линий с использованием свертки функций описывающих инструментальное, деформационное, размерное уширение и уширение, связанное с экстинкцией в образце. Свертка функций обрабатывается путем разложения профиля линии в ряд Фурье с целью разделения вкладов в уширение по методу, разработанному Стоксом, Уорреном и Авербахом. В программе предусмотрен учет экспериментальных факторов, влияющих на профиль дифракционного максимума (таких как ширина щелей, условия фокусировки, дублетность характеристического излучения и др.). Для исследований в лабораторной работе выбраны покрытия с высокой степенью внутренних напряжений, что отражает природу исследуемых материалов. Точность исходных рентгеновских данных о профиле широких линий в нашем эксперименте недостаточна для разделения дублета, так как уровень фона относительно высок. Этот случай не предусмотрен алгоритмом обработки, заложенным в программном комплексе рентгеновского профильного анализа, следовательно, обработка данных по этим программам приведет к ошибочным результатам.

Из полученных рентгенограмм студенты делают вывод, что образцы имеют значительные нарушения кристаллической структуры, вызывающие ослабление интенсивности дифракционных линий. Учитывая данные растровой электронной микроскопии о размерах частиц, составляющих покрытие, вполне допустимо предположить, что уширение линий связано именно с внутренними напряжениями в частицах, сильно искажающих кристаллическую структуру последних, а также их структурную неупорядоченность (аморфность).

Наибольшее значение микронапряжений по оценочным расчетам, сопоставимо с пределом прочности металлического железа. Однако, очевидно, что эта оценка завышена, так как при расчетах не принималось во внимание существование промежуточных фаз между фазой твердых растворов с незначительно увеличенным параметром элементарной ячейки и твердыми растворами с высокой концентрацией легирующих элементов. Тем не менее, это наиболее вероятная причина возникновения хрупко-вязкого излома на поверхности разрушенных частиц металла.

#### **Методические указания и порядок выполнения работы.**

Измерения проводят на рентгеновском аппарате для структурного анализа ДРОН 2,0 (ТУ-25-07-676-70) с гониометром ГУР5 (главный радиус гониометра 180 мм). Для измерений был выбран “тета - два тета” способ регистрации с расположением образца на главной оси гониометра.

Коллимационные вертикальные (ограничивающие горизонтальное расхождение пучка рентгеновских лучей) щели имели размер 2 и 0,5 мм, В вертикальном направлении пучок ограничивали горизонтальная щель 8 мм и щели Соллера с угловой расходимостью 1,5 градуса.

Угловая скорость счетчика составляла 1 град/мин (при записи рентгенограмм фазового анализа), либо 1/4 град/мин (при записи рентгенограмм для определения величин микронапряжений). Для анализа использовали излучение медного анода с никелевым фильтром (прибор ДРОН 2.0) (фильтр расположен перед фотоэлектронным умножителем).

Для исследований используют модельный образец покрытия железа, полученного газостатическим прессованием ультрадисперсного аморфизированного путем сверхбыстрого охлаждения порошка.

Подготовленную пластину с покрытием нужных размеров закрепляют в полном кольцевом держателе образцов на предметном столике ГУР-5.



Обработка рентгенографических данных заключается в графической обработке профиля линии, построенной самописцем прибора. Измерения межплоскостного расстояния выполняют по центру тяжести дифракционной линии.

Расчет межплоскостного расстояния по центру тяжести дифракционной линии производят с учетом поправок на инструментальное поглощение. Поправку находят по формуле:

$$2\Theta = 2\Theta_{\text{пр.эксп.}} + (2\Theta_{\text{эт.табл}} - 2\Theta_{\text{эт.эксп}})$$

где  $2\Theta_{\text{эт.табл}}$  для линии (110) железа на излучении медного анода. При съемке эталонного образца инструментальная поправка составила 0,015 град.  $2\Theta$ , что для практических расчетов не существенно.

Межплоскостное расстояние  $d$  находили по формуле Вульфа-Брэггов:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta,$$

где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения: 0.154178 нм;  $\Theta$  - угол отражения;  $n$  - порядок отражения ( $n = 1$ ).

Для измерения полуширины рентгеновского профиля из точки максимальной интенсивности опускают перпендикуляр на ось  $2\Theta$  ( $\Theta$  - угол отражения). Разделяют отрезок между этой точкой и точкой пересечения перпендикуляра с линией фона пополам, через эту точку параллельно линии фона проводили отрезок между линиями профиля. Полуширина дифракционной линии  $V_0$  этом случае равна проекции полученного отрезка на координатное направление на диаграмме  $2\Theta$ .

Для определения истинной полуширины  $\beta$  образцов вводят поправку на инструментальную полуширину  $b_0$  по эталонному образцу порошкообразного железа с размером отожженных в вакууме частиц 20...30 мкм. Эталонный образец готовили так же, как и экспериментальные образцы материалов. В связи с очень значительным уширением линий, поправка на инструментальное уширение линий составляла мене 5% от измеренной полуширины, поправку на дублетность ( $\alpha_1$ - $\alpha_2$ ) не вводили.

Истинное (физическое) уширение  $\beta$  равно:

$$\beta = V_0 - (b_0)^2 / V_0.$$

Зная истинное уширение, находили величину деформаций кристаллической решетки по формуле:

$$\sigma \approx E * (\Delta d / d),$$

где  $E$  – модуль упругости.

### **Задание**

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с высоковольтной установкой.
2. Ознакомиться с установкой и проставить на ее схеме наименование позиций.
3. Для анализа рентгенограмм студенты разделяются на группы 3-4 человека. Каждой группе дают экспериментальную рентгенограмму - индивидуальное задание с целью произвести измерения и расчет рентгенограммы по приведенной выше методике.
4. Составить отчет о проделанной работе согласно принятой в лаборатории форме.

### **Оформление отчета**

- 1) Для каждого из образцов рассчитывают величину микронапряжений.
- 2) После выполнения измерений студенты разных подгрупп соединяют результаты расчетов уширения линий в итоговую таблицу данных бланка индивидуального задания. Из анализа таблицы будет видно, что величина микронапряжений в исследуемых образцах исследуемых образцах закономерно уменьшается с увеличением температуры термообработки.
- 3) По полученным данным строят график зависимости величины внутренних напряжений от температуры термообработки покрытия.

### **Контрольные вопросы.**

1. В чем сущность работы гониометра с фокусировкой рентгеновских лучей по Брегу-Брентано?
2. Как выполнить идентификацию фаз по совокупности линий дифракционного спектра?
3. Как на рентгенограммах проявляются эффекты уменьшения размеров частиц фазовых составляющих, в каких пределах размеров частиц чувствителен данный метод?
4. Как на рентгенограммах проявляются эффекты внутренних микронапряжений в микрорекристаллах фазовых составляющих, к каким напряжениям чувствителен данный метод?
5. Какие эффекты ограничивают чувствительность и точность измерений размеров частиц и внутренних микронапряжений?
6. Как влияет отжиг покрытия на внутренние напряжения в фазовых составляющих?

### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.И., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. М., «Металлургия», 1987.

## **ИНСТРУКЦИЯ**

### **по охране труда при эксплуатации дифрактометра рентгеновского общего назначения типа ДРОН-2**

#### **I. ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЗОПАСНОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ**

Аппарат имеет электрическую блокировку, которая обеспечивает отключение высокого напряжения при:

- а) прекращении подачи воды, а также нарушении ее слива;
- б) отключении высоковольтного кабеля;
- в) открывании двери;
- г) снятии крышки кожуха трубки.

При использовании установок для рентгеноструктурного анализа основную опасность для работающих представляет рентгеновское излучение, высокое напряжение, а также озон и окислы азота, образующиеся при работе рентгеновских установок.

На аппаратах ДРОН-2 источниками аварийной ситуации могут быть:

- а) рентгеновское излучение, рассеянное на коллиматоре рентгеновской камеры;
- б) первичный пучок рентгеновских лучей, выходящих из открытого окна рентгеновской трубки;
- в) рентгеновское излучение, генерируемое кенотроном, когда он работает в режиме недокала;
- г) отсутствие или недостаточный напор воды в системе охлаждения рентгеновских аппаратов.

#### **II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ**

1. К работе с рентгеновскими аппаратами допускаются лица не моложе 18 лет.
2. Сотрудники, работающие на рентгеновских аппаратах, должны проходить обязательный медицинский осмотр при поступлении на работу, ежегодные медицинские осмотры и пользоваться индивидуальными дозиметрами.
3. К работе с аппаратами допускаются люди, прошедшие аттестацию
4. и инструктаж по правилам радиационной ТВ.
5. К работе на рентгеновских аппаратах допускаются лица, прошедшие проверку знаний по ПТЭ и ПТБ при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением III квалификационной группы до и свыше 1000 В.

6. При работе на рентгеновских аппаратах руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80 и санитарными правилами работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения, а также техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации рентгеновских аппаратов и настоящей инструкцией.

7. Женщины освобождаются от работ на весь период беременности, а также на период кормления грудью.

### **III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ**

1. Помещение рентгеновской кабины должно содержаться в чистоте.

2. Запрещается давать на рентгеновскую трубку большую нагрузку, чем предусмотрено паспортными данными трубки и актом технического осмотра.

3. Юстировка камер и другие наладочные работы должны вестись при минимально возможном режиме рентгеновской установки ( $I=2$  мА,  $U =10$  кВ).

4. Юстировочные работы необходимо проводить с максимальным использованием защитных средств (переносные экраны из свинца, экраны и очки из стекла с высоким содержанием оксида свинца, различные тубусы, ограничивающие расходимость пучка).

5. Неиспользуемые в данный момент трубки должны быть отключены от напряжения и наглухо закрыты свинцовыми задвижками.

6. Необходимо помнить, что лучшая защита от рентгеновского излучения - защита "временем" и "расстоянием". Поэтому при всех работах на рентгеновских установках, особенно во время наладочных

работ, необходимо:

а) располагать рабочие места на максимально удаленные расстояния от источников излучения;

б) сокращать время пребывания в радиационно-опасных зонах.

7. Производить ежемесячно профилактику рентгеновских камер, оптики и геометрических устройств с целью поддержания их в рабочем состоянии.

8. Если при выключении аппарата ДРОН-2 высокое напряжение снижается медленно, что видно по показаниям киловольтметра, это означает, что не сработало реле, снимающее заряд с высоковольтных конденсаторов. В этом случае, прежде чем менять рентгеновскую трубку или переставлять кабели, необходимо подождать пока стрелка киловольтметра дойдет до нуля, т.е. пока высоковольтные конденсаторы разрядятся.

дятся через делитель напряжения.

9. К ремонту аппарата допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт должен проводиться под руководством специалиста, имеющего квалификационную группу не ниже IУ до и свыше 1000 В и при полном отключении аппарата от сети.

10. К месту работы и приборам не должны допускаться посторонние лица.

11. Работа разрешается только при полностью собранных аппаратах и всех закрытых кожухах аппаратов, предусмотренных инструкцией. В этом случае все токоведущие части как высокого, так и низкого напряжения закрыты и недоступны для прикосновения.

12. Необходимо следить за исправностью заземления. Аноды рентгеновских трубок не заземлены. Поэтому при смене трубок особое внимание следует обратить на исправность изоляции кожухов трубок.

13. Отключение высоковольтного кабеля и смена рентгеновской трубки должна обязательно производиться при выключенных аппаратах. Необходимо разрядить высоковольтные конденсаторы высоковольтного источника питания, для чего необходимо отсоединить высоковольтный кабель от защитного кожуха и заземлить электровывод кабельного наконечника.

14. При возникновении аварийной ситуации необходимо выполнить следующее:

а) услышав звуковой сигнал, следует немедленно отключить высокое напряжение нажатием кнопки "стоп", выключить установки и устранить неисправность. Аппарат ДРОН-2 отключается нажатием кнопки "выкл.";

б) немедленно поставить в известность о произошедшем событии начальника СРБ.

При работе неиспользованные выходные окна трубки должны быть закрыты свинцовыми заглушками, а оперативный стол закрыт шторками из просвинцованной резины или экранами из просвинцованного стекла.

## Лабораторная работа №6

### ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ СУБСТРУКТУР

*Объём учебных часов на проведение работы – 4 часа*

#### Цель работы

1. Ознакомиться с методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии пленок с нанокристаллическими выделениями.
2. Изучить работу электронного микроскопа Tesla BS-540 в режиме микроскопии и микродифракции.
3. Изучить влияние нанокристаллических дисперсионных выделений в металле на подвижность дислокаций.
3. Исследовать по индивидуальному заданию преподавателя в соответствии со специализацией студента реплики с защитных покрытий на основе систем Si-Ti-Mo-B, Si-Ti-Mo-B-Y, Si-Ti-Mo-Fe, Si-Ti-Mo-V на различных подложках и выявить субструктурные фазовые составляющие по морфологическим признакам, используя атлас микроструктур лаборатории.

#### Специализированное оборудование для анализа

Электронный микроскоп BS-540 предназначен для научных работ в современных научно-исследовательских и учебных лабораториях. Микроскоп состоит из вакуумной системы (два ротационных и диффузионный масляный насосы), и электронных систем: системы освещения (две конденсорные линзы) и системы формирования изображения (объективная, промежуточная и проекторная линзы). Испущенные катодом (вольфрамовая нить) электроны ускоряются высоким напряжением (при двух значениях - 80 и 120 кВ), проходят конденсоры и объект и попадают в систему формирования изображения. Видимое изображение создается на флуоресцентном экране. Прибор рассчитан на работу от сети переменного тока частотой 50-60 Гц, напряжением 380 или 220В с допустимым отклонением + 10% от номинального значения. Общий вид прибора приведен на рис.1.

Объектами исследования в электронном микроскопе являются металлическая фольга или угольная реплика, получаемая с поверхности образцов.



Рис.1

### Общие сведения

Электронный пучок можно использовать для получения кристаллографической информации о поверхности наночастицы и для создания изображения поверхности. Такую роль он и играет в электронном микроскопе.

В просвечивающем электронном микроскопе электроны из некоторого источника, например, электронной пушки, попадают на образец, рассеиваются при прохождении сквозь него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную (проекторную) линзу и, наконец, создают искомое изображение. Эту последовательность можно увидеть на рис. 2. Длина волны электронов в падающем пучке выражается формулой:

$$\lambda = \frac{0,0388}{\sqrt{V}}, \text{ нм}$$

где  $V$  — ускоряющее напряжение, выраженное в киловольтах.

Энергия, полученная электронами,  $E = eV$ . Если присутствуют удаленные друг от друга тяжелые атомы, то они дают основной вклад в рассеяние со средним углом

рассеяния  $\theta$ , выражающемся как  $\theta \sim \lambda/d$ , где  $d$  - средний диаметр таких атомов. Для ускоряющего напряжения 100 кВ и среднего диаметра атомов 0,15 нм получаем  $\theta \sim 0,026$  радиана, или  $1,5^\circ$ . Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны с разной эффективностью. Когда отдельные атомы тяжелых элементов находятся на расстоянии, большем нескольких параметров решетки, их можно в некоторых случаях разрешить этой методикой.

Электроны гораздо сильнее взаимодействуют с веществом, чем рентгеновские лучи или нейтроны со сравнимой энергией или длиной волны. Для обычного упругого рассеяния электронов с энергией  $\sim 100$  кэВ среднее расстояние, проходимое электроном между двумя актами рассеяния в веществе, называемое длиной свободного пробега, составляет от нескольких десятков нанометров для тяжелых атомов до десятков, или, возможно, сотен нанометров для легких атомов. Лучшие результаты электронная микроскопия дает для пленок с толщиной, сравнимой с длиной свободного пробега. Существенно более тонкие пленки рассеивают слишком мало для получения полезных изображений, в то время как в более толстых пленках преобладает многократное рассеяние, размывающее изображение и делающее его трудно интерпретируемым. Представление об этих явлениях рассеяния можно составить на основании рис.4.

Основная часть электронного пучка, прошедшего через образец, состоит из электронов, вообще не претерпевших рассеяния. В этом пучке также присутствуют электроны, потерявшие часть энергии из-за неупругого рассеяния без изменения направления полета, и электроны, отраженные от различных кристаллографических плоскостей ( $h, k, l$ ). Для получения того, что называется изображением на светлом поле, апертура вводится так, чтобы проходил только основной не отклоненный пучок, как показано на рис. 2. Изображение на светлом поле наблюдается на детекторе или экране. Детали изображения в темном поле зависят от конкретного луча (конкретной  $(h, k, l)$  плоскости), выбранного для получения изображения. На рис.3 показаны положения апертур светлого и темного поля.



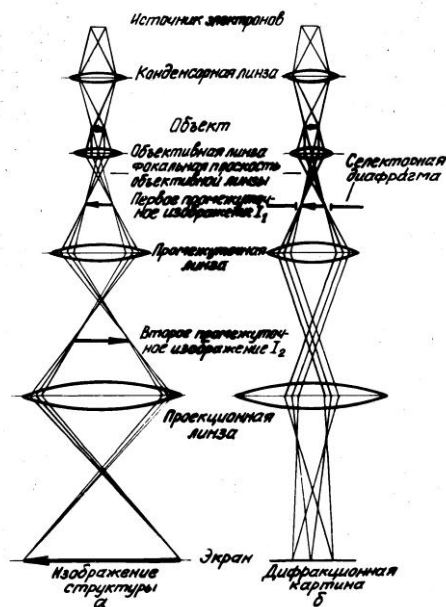


Рис. 2. Схема прохождения лучей в традиционной просвечивающей электронной микроскопии а) и электронной дифракции б).

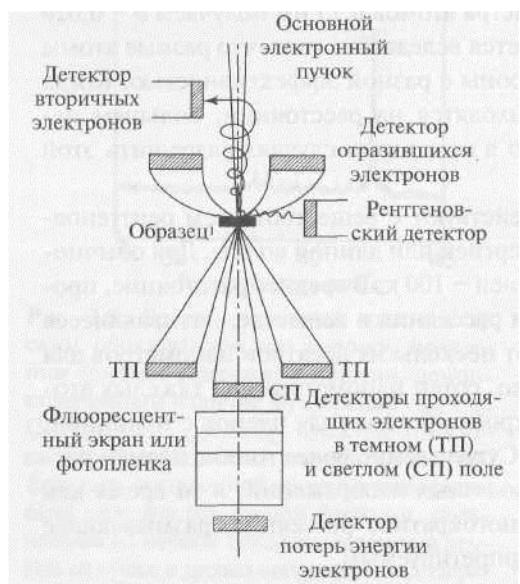
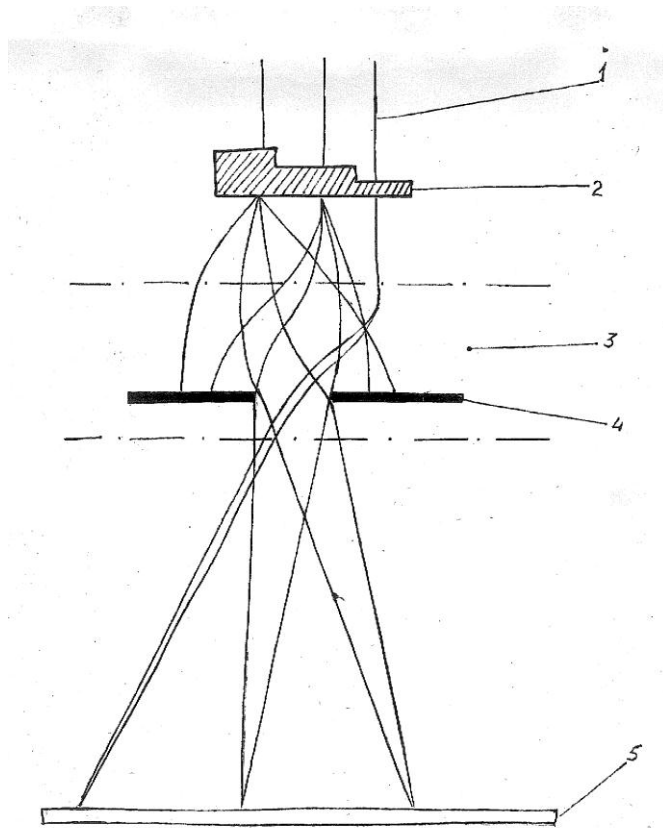


Рис. 3. Расположение детекторов сигнала в колонне электронного микроскопа.



1- поток электронов; 2 – объект; 3 – магнитное поле линзы;  
4 – апертурная диафрагма; 5 - экран.

**Рис.4.** Схема рассеивания электронов на объектах различной толщины.

Работа ПЭМ в режиме микродифракции. Уменьшая силу тока в промежуточной линзе, можно добиться того, что задняя фокальная плоскость объекта сфокусируется на конечный экран. Тогда (при выдвинутой апертурной диафрагме) на экране окажутся сфокусированными отдельные пучки, отраженные по закону Вульфа-Бреггов от разных плоскостей кристаллической решетки. Таким образом, ПЭМ может работать в режиме электронографа. При исследовании монокристалла сфокусированные пучки дадут на экране дифракционную картину в виде закономерно расположенных рефлексов, а при исследовании поликристаллов – в виде колец. Такие картины называются электронограммами. Каждый рефлекс или кольцо на электронограмме соответствует определенной плоскости кристаллической решетки – той, от которой отразился по закону Вульфа-Бреггов соответствующий пучок электронов. Поэтому электронограмма дает возможность определить для исследуемого образца тип кристаллической решетки, ее пространственную ориентацию и межплоскостные расстояния.

Если ввести в плоскость первого промежуточного изображения селекторную диафрагму, выделяющую любую интересную часть изображения (например частицу фазы), то можно получить электронограмму от выбранного оператором небольшого

участка образца. Электронограмма представляет собой сечение обратной решетки. Рефлексы на электронограмме являются узлами обратной решетки. Направление вектора, проведенного из центрального рефлекса (нулевой узел) к данному рефлексу, перпендикулярно плоскости (h,k,l) прямой решетки, а его длина (модуль) обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию. Такая методика получения электронограммы называется микродифракцией. Ход лучей при работе ПЭМ в режиме наблюдения микроструктуры и в режиме микродифракции показан на рис.2. Возможность получения электронограммы от малых участков (размером до 100 нм) позволяет провести фазовый анализ субструктурных образований (например, дисперсных частиц выделений) и связать выявленные на микрофотографиях особенности структуры образца с его кристаллографическими характеристиками.

#### **Методические указания и порядок выполнения работы.**

Для расчета прочности различного рода конструкций необходимо знать максимальный уровень микронапряжений, при котором еще не происходит пластическая деформация деталей. Пластическая деформация осуществляется за счет перемещения линейных дефектов кристаллической решетки – дислокаций. Поэтому, для повышения прочности металла необходимо уменьшить подвижность дислокаций, например созданием препятствий для их перемещения в виде частиц дисперсионных выделений из основной фазы металла. Частицы дисперсионных выделений тормозят движение дислокаций, которые затрачивают дополнительную энергию на преодоление препятствий. Продвижение дислокаций при наличии в сплаве дисперсионно-упрочняющих частиц происходит по механизму Орована, согласно которому критическое напряжение проталкивания дислокаций между частицами равно:

$$\tau = \frac{G\bar{b}}{l}$$

где  $G$  – модуль сдвига матрицы,  $\bar{b}$  – вектор Бюргерса скользящей дислокации,  $l$  – расстояние между частицами.

Расстояние между частицами можно определить, зная их средний размер и число частиц в единице объема  $N_v$ . В частности, для частиц, имеющих сферическую форму:

$$l = \frac{4}{N_v \pi d^2}, \text{ где } d \text{ – средний диаметр частиц.}$$

Таким образом, экспериментальная процедура оценки дополнительного упрочнения от частиц второй фазы сводится к определению  $d$  и  $N_v$ .

Определение расстояния между частицами в сплавах – весьма сложная и трудоемкая задача, требующая большого объема измерений и статистической обработки данных. Особенно сложными объектами являются сплавы с неправильной формой частиц дисперсионных выделений. Поэтому в настоящей работе изучается модельный композиционный материал – медь, упрочненная двуокисью кремния. Частицы SiO<sub>2</sub> имеют сферическую форму и распределены сравнительно равномерно, а их максимальный средний диаметр не превышает 60 нм.

### Задание

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с высоковольтной установкой Tesla BS-540.

2. Ознакомиться с принципом работы на электронном микроскопе Tesla BS-540 и проставить на ее схеме наименование позиций.

3. На микрофотографиях сплава Cu + 0.2мас.% SiO<sub>2</sub> (по массе) измерить диаметры частиц  $d_i$  (не менее 30-ти) и найти их средний диаметр.

4. Определить число частиц на единицу площади по формуле:

$$N_A = (n_1 + \frac{1}{2}n_2 + \frac{1}{4}n_3) / A, \text{ где}$$

$n_1$  – число частиц, лежащих внутри участка площадью  $A$ ,

$n_2$  – число частиц, пересекаемых краями участка площадью  $A$ ,

$n_3$  – число частиц, пересекаемых углами участка площадью  $A$ ,

5. Определить число частиц на единицу объема по формуле:

$$N_v = N_A / (t+d), \text{ где}$$

$t$  – толщина участка фольги, в котором производили подсчет частиц.

6. Подставив вычисленные значения  $d$  и  $N_v$  определить  $l$  и вычислить критическое напряжение проталкивания. Для медной матрицы в изучаемом сплаве  $G=49,4 \times 10^3$  МПа,  $b= 0.254$  нм.

Оформить расчеты в виде таблицы по принятой в лаборатории форме индивидуального задания.

7. Построить графики зависимостей: а) среднего диаметра частиц и межчастичного расстояния от времени отжига, б) критического напряжения проталкивания дислокаций от среднего диаметра частиц.

8. Составить отчет о проделанной работе согласно принятой лаборатории форме индивидуального задания.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие преимущества имеет просвечивающая электронная микроскопия по сравнению со световой?
2. Что такое разрешающая способность и какова ее величина в современных ПЭМ?
3. Каков принцип формирования изображения в ПЭМ. Что такое дифракционный контраст?
4. Что такое микродифракция и какую информацию позволяет она получить?
5. В чем заключается упрочняющее действие частиц дисперсионных выделений. Какие существуют механизмы перемещения дислокаций в сплавах, упрочненных частицами?
6. Какой параметр структуры определяет упрочнение сплава частицами дисперсных выделений, как определить этот параметр с помощью ПЭМ?
7. Как изменяются размеры частиц при нагреве сплава и какое влияние оказывают эти изменения на прочность сплава?

### **Литература:**

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.И., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. М., «Металлургия», 1970.
2. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М., «Металлургия», 1973.
3. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М., «Металлургия», 1975.

## **ИНСТРУКЦИЯ**

### **по охране труда и технике безопасности при эксплуатации просвечивающего электронного микроскопа ТЕСЛА БС-540**

#### **I. ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА.**

Аппарат имеет электрическую блокировку, которая обеспечивает безопасность работ:

- а) при прекращении подачи воды гудит предостерегающий зуммер;
- б) при недостаточном вакууме не включается высокое напряжение;
- в) при включенном высоком напряжении невозможно напустить воздух в колонну.

Опасность при работе на электронном микроскопе представляют высокое напряжение и повышенная интенсивность электромагнитного излучения (рентгеновского) при работе в режиме максимальной яркости электронного пучка.

#### **II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО БЕЗОПАСНОСТИ.**

1. К работе с электронным микроскопом допускаются лица не моложе 18 лет.
2. Сотрудники, работающие на электронном микроскопе, должны проходить обязательный медицинский осмотр при поступлении на работу, ежегодные медицинские осмотры.
3. К работе с прибором допускаются лица, прошедшие аттестацию и инструктаж по правилам радиационной безопасности.
4. К работе на электронном микроскопе допускаются лица, прошедшие проверку знаний по ПТЭ и ПТБ при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением III квалификационной группы до и свыше 1000 В.
5. При работе на электронном микроскопе руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80 и санитарными правилами работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения, а также техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации и настоящей инструкцией
6. Женщины освобождаются от работ на весь период беременности, а также на период кормления ребенка грудью.

### **III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ.**

Конструкция микроскопа с точки зрения безопасности такова, что после правильного монтажа, при обслуживании, нет необходимости в особых мерах техники безопасности. Мощность рентгеновского излучения при нормальном режиме работы прибора не должна превосходить 0,1 мкР/час на расстоянии 0,1 м от поверхности прибора. Однако необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с электронной аппаратурой. Микроскоп не следует использовать при снятых крышках, не следует осуществлять вмешательство в электрические цепи, находящиеся под напряжением, не следует продолжать работу при появлении воды на полу (например, при наличии течи в контуре водяного охлаждения), при других нарушениях работы электронного микроскопа.

В помещении, где находится электронный микроскоп, должна поддерживаться чистота во избежание попадания пыли во внутреннее пространство колонны и на высоковольтную пушку при замене катода. Замену катода производить только в перчатках из безворсового материала. Замену нити катода производить при отключенном высоком напряжении. Одновременно с вскрытием корпуса катода убедиться, что разрядное устройство вошло в соединение с цилиндром Венельта для снятия остаточного заряда.

При всех работах на электронном микроскопе необходимо:

- а) исключить пребывание не работающих в данный момент сотрудников вблизи микроскопа;
- б) по возможности сокращать пребывание в радиационной зоне работающего сотрудника.

К работе на приборе не должны допускаться посторонние лица. К ремонту прибора допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт следует осуществлять при выключении соответствующих цепей или всего микроскопа.

Перед началом работы необходимо убедиться в наличии заземления и в полной исправности микроскопа.

Для предотвращения повышенной интенсивности излучения юстировку прибора вести при минимально возможной освещенности электронного пучка.

При работе на микроскопе **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ:**

- I. Вскрывать колонну микроскопа при включенном высоком напряжении;
2. Вскрывать и производить ремонт питающих блоков, не отключив рубильник общего питания микроскопа.

При возникновении аварийной ситуации необходимо выключить высокое напряжение и накал катода, затем рубильник общего питания микроскопа.

Одновременная работа в одном помещении электронного микроскопа и других рентгеновских аппаратов запрещена.

Ремонт и профилактику электронного микроскопа осуществляет НПО "Эталон"



## Лабораторная работа №7

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ И ПОРИСТОСТИ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ШЛИКЕРНЫМ МЕТОДОМ

*Объём учебных часов на проведение работы – 4 часа*

### Цель работы

1. Ознакомиться рентгенографическим методом определения толщины и пористости покрытий из суспензий.
2. Освоить методику фазового анализа двухфазных систем.
3. Исследовать по индивидуальному заданию преподавателя в соответствии со специализацией студента фазовый состав защитных покрытий на основе систем Si-Ti-Mo-B, Si-Ti-Mo-B-Y, Si-Ti-Mo-Fe, Si-Ti-Mo-V сформированных на различных подложках.

### Специализированное оборудование для анализа

Рентгеновский аппарат ДРОН-3,0 предназначен для широкого круга рентгеноструктурных исследований различных материалов. Питание аппарата осуществляется от трехфазной сети переменного тока частотой 50 Гц, напряжением 380/220 В с допустимым отклонением + 10% от номинального значения. Аппарат состоит из высоковольтного источника питания ПУР-5-50, дифрактометрической стойки с гониометром ГУР-8, блока автоматического управления БАУ, электронно-вычислительного устройства ЭВУ-1-4, устройства вывода информации УВИ-3И-1, сцинтилляционного блока детектирования БДС-6-05, пропорционального блока детектирования БДП-2-02 и блока усилителя ФД. Общий вид прибора приведен на рис.1.

С помощью рентгеновского аппарата ДРОН-2 обеспечивают питание рентгеновских трубок типа БСВ-17, БСВ-19 электрической энергией с малой силой тока (до 60 мА) и с высоким напряжением (до 50 кВ).



**Рис.1**

В рентгеновском отделе на рентгеновских аппаратах ДРОН-2 проводится рентгеноструктурный анализ металлов, сплавов и неметаллических материалов. Монолитные образцы металлов и сплавов в форме шлифов изготавливают из исследуемого материала обычными механическими способами и перед съемкой подвергают электролитической полировке для снятия наклепа. Образцы в форме столбиков и таблеток из порошка готовят измельчением материала в порошок и последующим прессованием в капилляр или стандартные кюветы.

#### **Общие сведения**

Метод шликерного нанесения покрытий с последующей термообработкой обеспечивает высокие механические свойства покрытий на поверхности жаропрочных металлов и углерод-углеродных композиционных материалах (УУКМ). В значительной степени свойства покрытий определяются их пористостью и толщиной. Объективную оценку этих параметров обеспечивает исследование методами металлографического анализа и растровой электронной микроскопии поперечных и косых шлифов покрытий. Однако довольно часто наблюдаются сколы покрытий, выкрашивания и другие дефекты, которые приводят к ошибкам измерений.

Использование рентгеновского анализа для оценки толщины слоя покрытия имеет несколько преимуществ: обеспечивает интегральный анализ толщины выбранного участка поверхности, а в сочетании с геометрическими измерениями дает возможность определить пористость покрытия.

Метод основан на изучении закономерностей образования и изменения дифракционной картины, возникающей при взаимодействии рентгеновских лучей с кристаллической решеткой металла. Простое и наглядное объяснение дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл дали независимо друг от друга профессор Московского университета Ю.В.Вульф и английские физики В.Л.Брэгг и В.Г.Брэгг. Формула, ими выведенная, называется формулой Вульфа-Брэггов.

Если на кристалл падает пучок монохроматических рентгеновских лучей под углом  $\theta$  к атомным плоскостям, то отраженные от атомных плоскостей под тем же углом лучи интерферируют, ослабляя, или усиливая друг друга, в зависимости от разности хода между ними. Амплитуды отраженных (на дифракционной решетке из атомных плоскостей) лучей будут складываться в том случае, если разность хода кратна длине волны  $\lambda$  рентгеновских лучей, или:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Это и есть формула Вульфа-Брэггов. Она определяет направление максимумов отраженных рентгеновских лучей. Формулой удобно пользоваться для интерпретации рентгенограмм поликристаллических веществ. Образец, состоящий из большого количества мелких (1...50 мкм в диаметре) кристалликов, произвольно ориентированных в пространстве, при освещении монохроматическими рентгеновскими лучами дает дифракционную картину в виде расходящихся (от места дифракции и интерференции) конусов. Сечение этих конусов плоскостью, в которой движется регистрирующая система дифрактометра, дает набор интерференционных максимумов, позволяющих произвести идентификацию кристаллической структуры металла. Для идентификации фаз применяют стандартные рентгенограммы ASTM /1/. В качестве модельных покрытий в лабораторной работе используют окисленные металлы, например анодированный алюминий.

При рентгенографической съемке образцов алюминия или алюминиевых сплавов с покрытием из оксидов или гидроксидов алюминия с эффективной толщиной менее 80 мкм, линия алюминия должна наблюдаться на дифракционном спектре. Методика определения толщины поверхностного слоя включает построение номограммы по

эталонным покрытиям (с известной толщиной) и измерения толщины по рентгенограммам после предварительного фазового анализа.

### Методические указания и порядок выполнения работы

Рентгеновский анализ для оценки толщины покрытия выполняют на дифрактометре ДРОН-2,0 с медным анодом после прохождения  $\text{CuK}\alpha$  - излучения через никелевый фильтр ( $I/I = 300$ ). В лабораторной работе используют стандартную геометрию съемки  $\Theta$ - $2\Theta$  методом: щели Соллера на первичном и отраженном луче (1,5); коллимационные щели - 2-1-0,5; рентгеновская трубка БСВ-22-Cu. Скорость регистрации дифракционного спектра 0,5 град/мин. Чувствительность к примесным оксидным фазам или сплавам при выбранной методике измерений составляет 1,5-2% примесной фазы.

Массовые коэффициенты поглощения  $\mu$  фаз в покрытиях

$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  29,0...31,0 см/г

$\beta\text{AlOOH}$  28,7 см/г

Исходя из массовых коэффициентов поглощения  $\mu$  для найденных фаз в покрытиях на алюминии ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\beta\text{AlOOH}$ ), составляющих соответственно 29,0...31,0 или 28,7 см /г) рассчитывают толщину полностью поглощающего слоя оксида на поверхности. Толщина непрозрачного слоя составляет 70...80 мкм (при отсутствии пористости).

Измерение толщины покрытий одних и тех же образцов с помощью оптических методов, растровой электронной микроскопии и дифрактометрически позволяет оценить пористость покрытий.

Поскольку массовый коэффициент поглощения рентгеновского  $\text{CuK}\alpha$  - излучения воздуха близок к нулю, измеренная с помощью рентгеновского излучения толщина покрытия не учитывает пористость образца, т.е. относится к идеально плотному покрытию. Таким образом, разность между толщиной покрытия, определенной оптическим способом ( $h_{\text{опт}}$ ) и дифрактометрически ( $h_{\text{рентг}}$ ) пропорциональна пористости.

Ориентировочно пористость покрытия находят по следующей расчетной формуле:

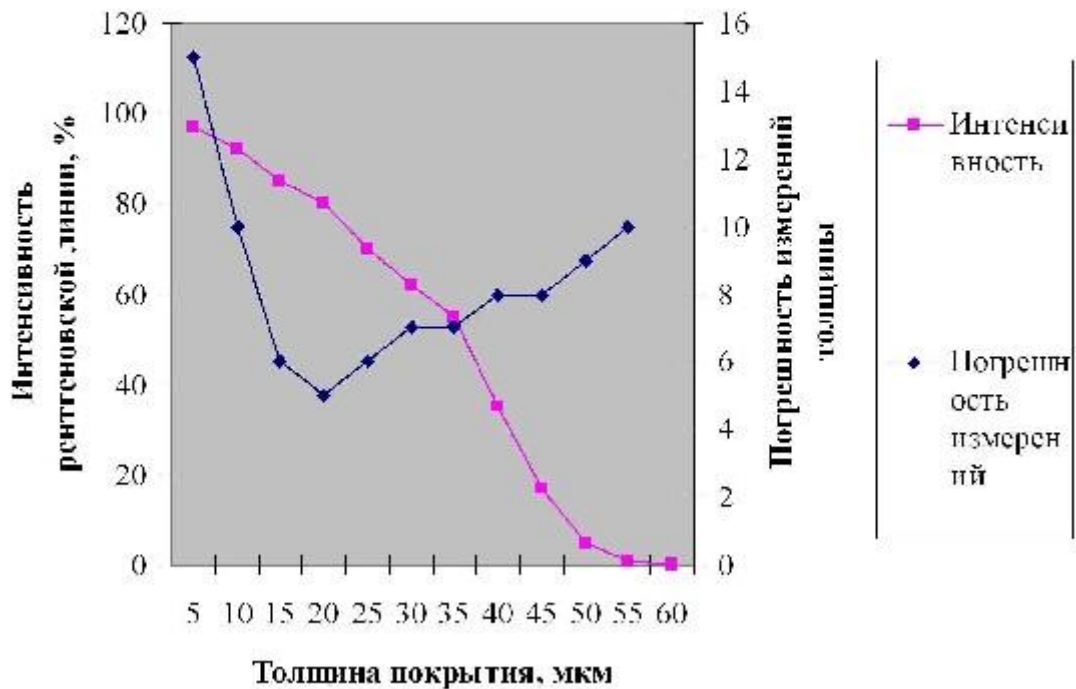
$$\eta = \left(1 - \frac{V_{\text{рентг}} - V_{\text{слоя}}}{V_{\text{рентг}}}\right) \times 100\% ,$$

где  $\eta$  - общая пористость;  $V_{\text{рентг}}$  - объем слоя, рассчитанный из рентгеновской плотности и толщины;  $V_{\text{слоя}}$  - общий объем, определенный из микроскопических измерений толщины.

### Задание

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с высоковольтной установкой, являющейся источником рентгеновского излучения после подачи питающего высокого напряжения на рентгеновскую трубку.
2. Ознакомиться с установкой для дифракционного рентгеновского анализа ДРОН-2 с гониометром ГУР-8 и проставить на ее схеме наименование позиций.
3. Произвести съемку двух рентгенограмм с покрытиями разной толщины.
4. Выполнить промер рентгенограмм по методике, описанной в лабораторной работе №6.
5. Произвести фазовый анализ, используя эталонные рентгенограммы.
6. Рассчитать интегральную интенсивность линии алюминия и оксида алюминия  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на полученных рентгенограммах и по номограмме (рис.1) найти толщину покрытия.
7. Составить отчет о проделанной работе согласно принятой в лаборатории форме.

## Возможности рентгенографического метода измерения толщины покрытий



**Рис. 2** Номограмма для определения толщины покрытий рентгенографическим методом и погрешности измерений.

### Контрольные вопросы

1. Что такое рентгеновский фазовый анализ и какую информацию позволяет он получить?
2. Какие преимущества имеет метод регистрации рентгеновской дифракции методом Брэгга-Брентано?
3. В чем основные преимущества метода регистрации рентгеновской дифракции с помощью кристалл-монохроматора на входном и исходящем пучке?
4. Что такое разрешающая способность, чувствительность и какова ее величина в современных рентгеновских дифрактометрах?
5. Каков принцип измерения толщины покрытий по рентгеновским дифракционным картинам. Что препятствует изучению покрытий толщиной менее 1 мкм и более 100 мкм?
6. Как изменяются толщина пленок при изменении параметров анодирования?

## **Литература:**

1. М.В.Прокофьев, А.Б.Осокин, Liu Peiying. К вопросу об определении толщины и пористости покрытий оксидных фаз на металлах. Материалы 5-го Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» 15-19 февраля 1999 г.

## **ИНСТРУКЦИЯ**

### **по охране труда при эксплуатации дифрактометра рентгеновского общего назначения типа ДРОН-3.**

#### **I.ХАРАКТЕРИСТИКА ОБОРУДОВАНИЯ**

Рентгеновский аппарат ДРОН-3,0 имеет электрическую блокировку, которая обеспечивает отключение высокого напряжения при:

- а) прекращении подачи воды, а также нарушении ее слива;
- б) отключении высоковольтного кабеля;
- в) открывании двери;
- г) снятии крышки кожуха трубки.

При использовании установок для рентгеноструктурного анализа основную опасность для работающих представляет рентгеновское излучение, высокое напряжение, а также озон и окислы азота, образующиеся при работе рентгеновских установок. На аппаратах ДРОН-3 источниками аварийной ситуации могут быть:

- а) рентгеновское излучение, рассеянное на коллиматоре рентгеновской камеры;
- б) первичный пучок рентгеновских лучей, выходящих из открытого окна рентгеновской трубки;
- в) рентгеновское излучение, генерируемое кенотроном, когда он работает в режиме недокала;
- г) отсутствие или недостаточный напор воды в системе охлаждения рентгеновских аппаратов.

#### **II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ**

1. К работе с рентгеновскими аппаратами допускаются лица не моложе 18 лет.
2. Сотрудники, работающие на рентгеновских аппаратах, должны проходить обя-

зательный медицинский осмотр при поступлении на работу, ежегодные медицинские осмотры и пользоваться индивидуальными дозиметрами.

3. К работе с аппаратами допускаются люди, прошедшие аттестацию и инструктаж по правилам радиационной ТВ.
4. К работе на рентгеновских аппаратах допускаются лица, прошедшие проверку знаний по «Правилам технической эксплуатации» (ПТЭ) и «Правилам технической безопасности» (ПТБ) при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением III квалификационной группы до и свыше 1000 В.
5. При работе на рентгеновских аппаратах руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80 и санитарными правилами работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения, а также техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации рентгеновских аппаратов и настоящей инструкцией.
6. Женщины освобождаются от работ на весь период беременности, а также на период кормления грудью.

### **III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ.**

1. Помещение рентгеновской кабины должно содержаться в чистоте.
2. Запрещается давать на рентгеновскую трубку большую нагрузку, чем предусмотрено паспортными данными трубки и актом технического осмотра.
3. Юстировка камер и другие наладочные работы должны вестись при минимально возможном режиме рентгеновской установки ( $I=2$  мА,  $U=10$  кВ).
4. Юстировочные работы необходимо проводить с максимальным использованием защитных средств (переносные экраны из свинца, экраны и очки из стекла с высоким содержанием оксида свинца, различные тубусы, ограничивающие расходимость пучка).
5. Неиспользуемые в данный момент трубки должны быть отключены от напряжения и наглухо закрыты свинцовыми задвижками.
6. Производить ежемесячно профилактику рентгеновских камер, оптики и гониометрических устройств с целью поддержания их в рабочем состоянии.
7. Если при выключении аппарата ДРОН-3 высокое напряжение снижается медленно, что видно по показаниям киловольтметра, это означает, что не сработало реле, снимающее заряд с высоковольтных конденсаторов. В этом случае, прежде чем менять рентгеновскую трубку или переставлять кабели, необходимо по-



дождать пока стрелка киловольтметра дойдет до нуля, т.е. пока высоковольтные конденсаторы разрядятся через делитель напряжения.

8. К ремонту аппарата допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт должен проводиться под руководством специалиста, имеющего квалификационную группу не ниже IV: «до и свыше 1000 В» и при полном отключении аппарата от сети.
9. К месту работы и приборам не должны допускаться посторонние лица.
10. Работа разрешается только при условии полностью собранных аппаратов с закрытыми кожухами, предусмотренными инструкцией. В этом случае все токоведущие части как высокого, так и низкого напряжения закрыты и недоступны для прикосновения.
11. Необходимо следить за исправностью заземления. Аноды рентгеновских трубок не заземлены. Поэтому при смене трубок особое внимание следует обратить на исправность изоляции кожухов трубок.
12. Отключение высоковольтного кабеля и смена рентгеновской трубки должна обязательно производиться при выключенных аппаратах. Необходимо разрядить высоковольтные конденсаторы высоковольтного источника питания, для чего необходимо отсоединить высоковольтный кабель от защитного кожуха и заземлить электровывод кабельного наконечника.
13. Необходимо помнить, что лучшая защита от рентгеновского излучения - защита "временем" и "расстоянием". Поэтому при всех работах на рентгеновских установках, особенно во время наладочных работ, необходимо:
  - а) располагать рабочие места на максимально удаленное расстояние от источников излучения;
  - б) сокращать время пребывания в радиационно-опасных зонах.

**Лабораторная работа №8**  
**РАСТРОВАЯ (СКАНИРУЮЩАЯ) ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**  
**НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР**

*Объём учебных часов на проведение работы – 4 часа*

**Цель работы**

1. Ознакомиться с работой сканирующего электронного микроскопа EVO-40 (Karl-Zeiss).
2. Исследовать наноразмерные сита из серебра и оксида алюминия и ознакомиться с технологией их изготовления.

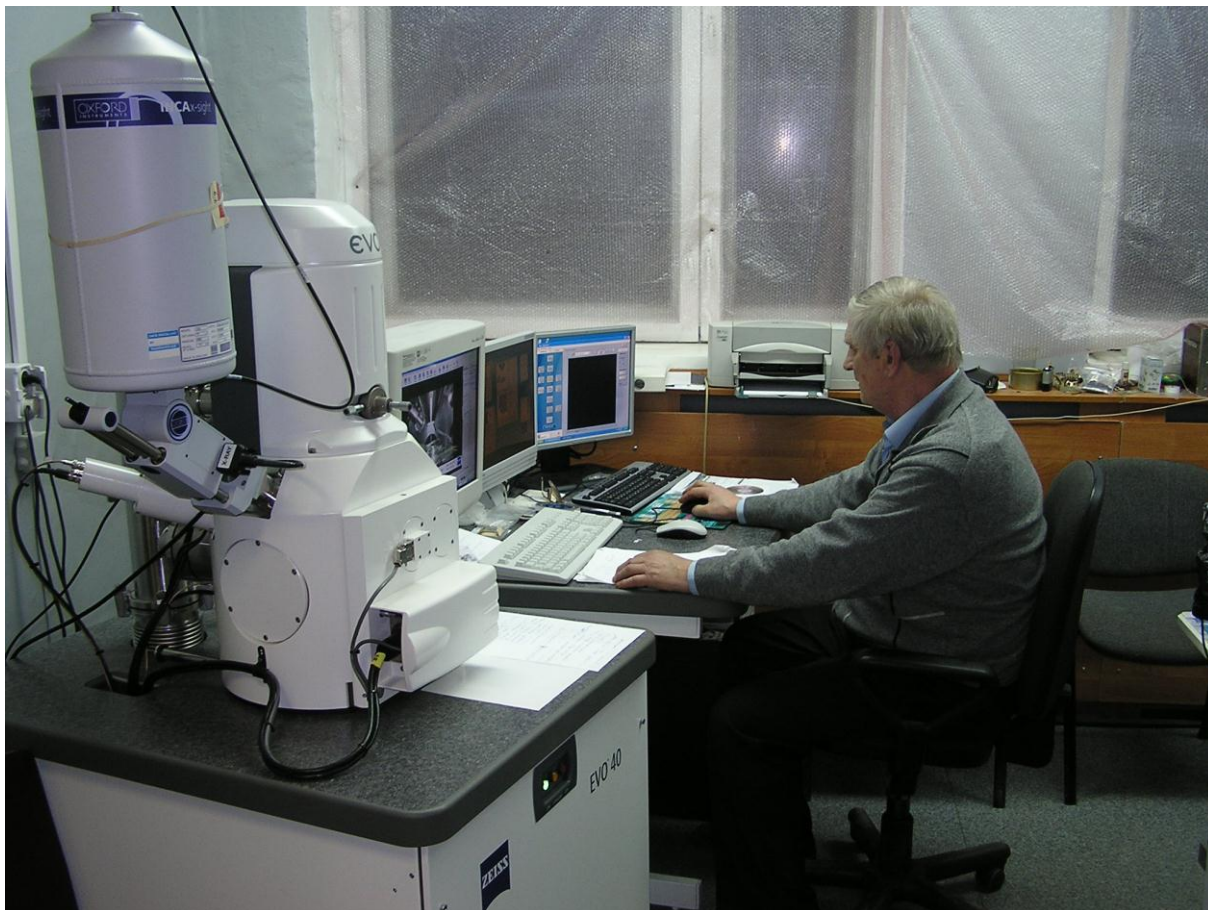
**Специализированное оборудование для анализа**

Сканирующий электронный микроскоп EVO-40 (Karl-Zeiss) предназначен для научных работ в современных научно-исследовательских и учебных лабораториях. Прибор позволяет определять состав поверхности (глубина 5-10 мкм, локальность 0,1-1 мкм), получать интегральные значения концентраций по различным фазовым выделениям. Выполнять измерения шероховатости и рельефа поверхностей в широких пределах от 0,01 до 100 мкм, изучать характер разрушения (хрупкое-вязкое) образцов (деталей машин и механизмов, испытательных образцов и др.) на основе металлографического изучения изломов. С помощью прибора СЭМ, оснащенного приставкой для микроанализа, возможно выполнить качественный и количественный металлографический анализ сплавов, анализ некоторых магнитных и керамических материалов в отраженных и вторичных электронах с использованием различных приемов формирования изображения (работа выхода, магнитный контраст, анализ изображений в рентгеновских лучах и др.).

Микроскоп состоит из вакуумной системы и электронных систем: системы освещения (две конденсорные линзы) и системы формирования изображения (объективная, линза и отклоняющая схема). Испущенные катодом (гексаборид лантана) электроны ускоряются высоким напряжением (от 1 до 25 кВ), проходят конденсоры и попадают в систему фокусирования электронного луча на образце. Видимое изображение благодаря регистрации отраженных или вторичных электронов, исходящих из образца под действием первичного пучка электронов. Прибор рассчитан на работу от сети переменного тока частотой 50-60 Гц, напряжением 220В с допустимым отклонением  $\pm 10\%$  от номинального значения.

Объектами исследования в электронном микроскопе являются электропроводящие поверхности: изломы металлов и сплавов, керамических материалов, порошки, фольги и др. Не электропроводящие материалы при исследованиях имеют ограничения. Увеличения от 30 до 100000 крат.

Определение состава фазовых составляющих методом рентгеновского локального микроанализа.



**Рис.1**

Сегодня, сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) широко применяются в традиционных исследованиях материалов и их повреждений, электронной и полупроводниковой индустрии, и даже биологии, химии и других естественных науках. Благодаря легкому и удобному управлению современными инструментами, СЭМ широко используется для быстрых и точных решений прикладных задач. СЭМ имеют ряд преимуществ перед традиционной световой микроскопией и другими аналитическими методами:

- Улучшенные возможности разрешения;
- Высокая глубина фокуса;

- Менее трудоемкая предварительная подготовка образца перед исследованиями;
- Простая интерпретация изображения благодаря эффекту трехмерного восприятия;
- Использование различных контрастирующих методов для создания изображения;
- Относительно простая интерпретация результатов.

Все это делает СЭМ уникальным инструментом для анализа различных материалов.

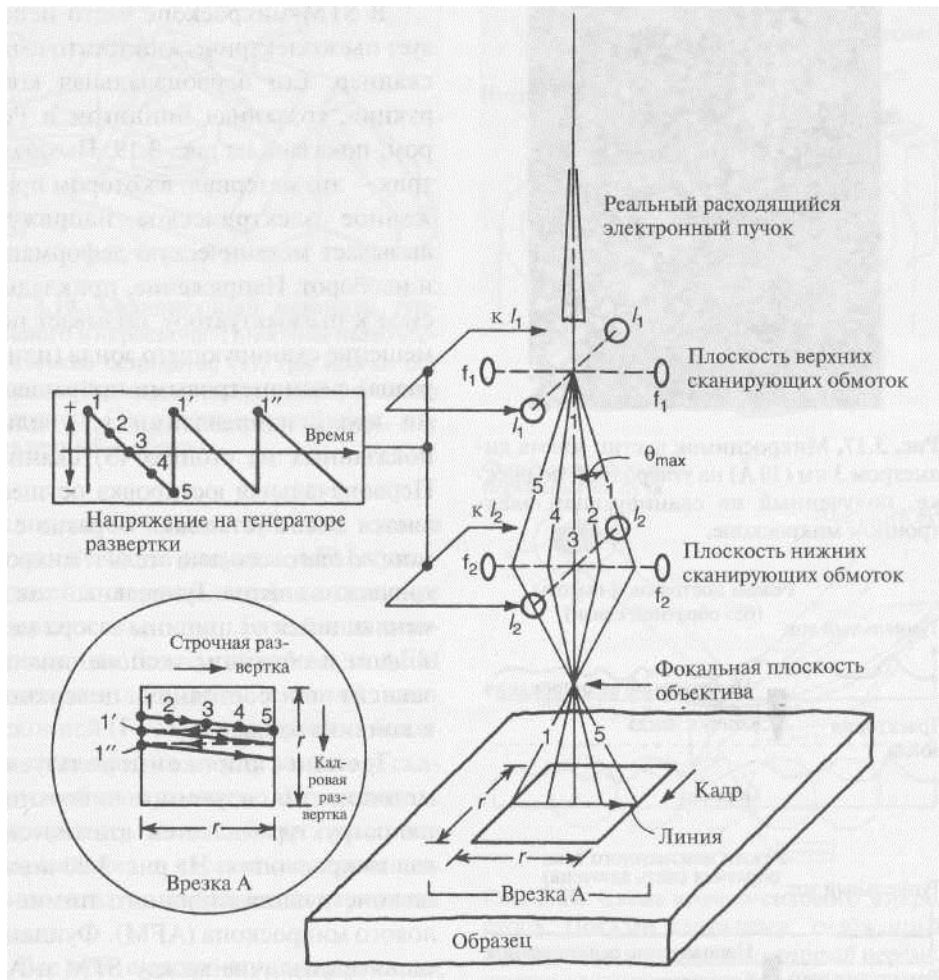
Развитие инструментов с возможностью VP-режима (от Variable Pressure) сильно расширило возможности применения СЭМ. Разрушающиеся в глубоком вакууме, выделяющие газы или непроводящие образцы, которые либо не могут быть исследованы вообще, либо могут быть исследованы только после специальной подготовки, теперь, благодаря VP-режиму, можно с легкостью наблюдать под микроскопом.

С другой стороны, чрезвычайно возросла потребность в оптимизации работы с экстремально низкими потенциалами возбуждения. В таких технологиях энергию и ток электронного луча уменьшают до тех пор, пока не получают равновесие между поглощенным и выпущенным зарядом. Такая процедура позволяет наблюдать непроводящие и полупроводящие образцы. Уменьшенная энергия электронного луча позволяет электронам проникать не глубоко в материал и получать поверхностно-специфичное изображение образца или покрытия с наноразмерными толщинами. Применение низких ускоряющих напряжений стало необходимым для полупроводниковых производств и в разработках нанотехнологий материалов.

### **Общие сведения**

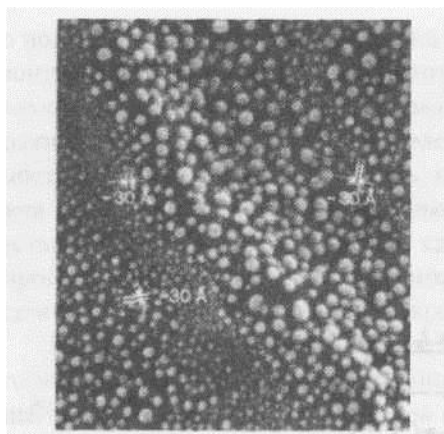
Эффективным способом получения изображения поверхности образца является сканирование поверхности электронным пучком с разворачиванием его в растр, по аналогии с телевизионным изображением. Электронная оптика сканирующего электронного микроскопа аналогична электронной оптике обычного просвечивающего электронного микроскопа за исключением того, что при сканировании пучок электронов проходит отклоняющую систему и разворачивается в растр. Работа просвечивающего электронного микроскопа подробно рассмотрена в лабораторной работе №6, поэтому рассмотрим только отклоняющую систему сканирующего электронного микроскопа, показанную на рис.2. Отклонение осуществляется магнитным полем, создаваемым электрическим током в катушках, по тому же принципу, что и в большинстве обычных телевизионных приемников. Магнитное поле, создаваемое катушкой, пропорционально при-

ложенному к ней напряжению  $V$ . Магнитное поле катушек создает силу, отклоняющую электронный пучок слева направо по направлению, указанному линией на образце. Таким образом, электронный пучок все время перемещается по образцу (сканирует), слева направо и обратно, постепенно смещаясь вниз и образуя растр, со временем покрывающий всю площадь кадра. На рис.3 показаны золотые частицы размером 3 нм на углеродной подложке, сфотографированные с помощью сканирующего электронного микроскопа.



**Рис.2.** Двойная отклоняющая система сканирующего электронного микроскопа.

Верхние катушки  $I_1$  —  $I_2$  отклоняют луч на угол  $\theta$ , нижние катушки  $I_2$  —  $I_2$  отклоняют его назад на угол  $2\theta$ , так что электроны последовательно попадают на образец вдоль показанной линии. На врезке слева вверху приведено пилообразное напряжение, задающее ток в сканирующих катушках. На нижней левой врезке показана последовательность точек образца, соответствующая различным траекториям 1, 2, 3, 4, 5 электронного пучка, идущего вниз по оси микроскопа. Сканирующие катушки  $f_1$  —  $f_1$  и  $f_2$  —  $f_2$  обеспечивают смещение луча по последовательности точек 1 — 1' — 1'', показанных на нижней врезке.



**Рис.3.** Показаны золотые частицы размером 3 нм на углеродной подложке, сфотографированные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Во время сканирования поверхности электронным лучом (PE), вторичные продукты образуют так называемую зону возбуждения, которая используется для последующего анализа. Для получения изображения чаще всего используются сигналы, произведенные вторичными электронами (SE) и обратно отраженными электронами (BSE). Кроме этого, для идентификации состава материала часто используется анализ спектра рентгеновского излучения, возникающего в результате торможения электронов. Для анализа используются энергодисперсионные (EDX) и волновые (WDX) спектрометры. В случае, если электронный луч в результате взаимодействия с поверхностью производит свет, полученный сигнал может быть записан с помощью катодолуминесцентного детектора (CL) для получения изображения. Информация, полученная с помощью анализа спектра светового излучения, может так же применяться для получения характеристик материала. Электрический ток, протекающий по образцу (SC – ток через образец и EBIC – ток, индуцированный электронным лучом) может быть тоже использован для получения изображения. В случае исследования достаточно тонких образцов, электроны, прошедшие через образец (TE), могут быть также использованы для получения изображения с помощью специального детектора.

Таким образом, большое количество информации может быть получено с помощью использования различных систем детектирования. В зависимости о задачи и анализируемого образца, следует определить подходящий источник сигнала и соответствующий ему детектор.

## Методические указания и порядок выполнения работы

Выбор параметров работы электронного микроскопа EVO-40. Параметры СЭМ, важнейшие для создания изображения и качества содержащейся в изображении информации, - это ускоряющее напряжение (*EHT*), рабочее расстояние (*WD*) зондовый ток (*I Probe*). Эти параметры должны настраиваться в зависимости от приложения и типа образца. С одной стороны, эти параметры определяются свойствами образца и соответствующей постановкой задачи исследования. С другой стороны, они влияют на многие другие параметры СЭМ, например, разрешение, соотношение сигнал/шум, глубину резкости или минимальное увеличение (обзорное увеличение).

Упрощенная качественная связь различных параметров между собой представлена в табл.1., из которой видно, что изменения некоторых параметров противоположны. Если для соответствующего применения необходима, например, большая глубина резкости, следует работать с большим рабочим расстоянием и небольшим зондовым током. Если же решающим параметром является соотношение сигнал/шум, то лучше уменьшить рабочее расстояние и увеличить зондовый ток.

Ускоряющее напряжение и зондовый ток оказывают основное влияние на глубину проникновения электронного луча в поверхность образца и, соответственно, на качество изображения, на нагрузку образца электронным лучом (повреждение лучом, зарядка, и др.). Если исследуется материал с очень низким порядковым номером, то для получения максимальной информации с поверхности образца следует, чаще всего, работать с небольшим ускоряющим напряжением. Если образец склонен заряжаться или если нежелательны повреждения лучом, также необходимо сократить ускоряющее напряжение и зондовый ток. Если же исследуют образцы, которые имеют очень высокое среднее порядковое число и хорошую проводимость, то можно работать со большими значениями ускоряющего напряжения и зондового тока.

С другой стороны, различные параметры зависят также от используемой системы детектирования. Если образец исследуется с помощью детектора SE1, можно работать с относительно небольшим рабочим расстоянием, небольшим ускоряющим напряжением и небольшим зондовым током. Если же в качестве источника сигнала используется детектор RE или EDX, необходимо работать с более высоким ускоряющим напряжением и зондовым током. Тогда, в зависимости от применяемого детектора, рабочее расстояние подбирается в соответствии с геометрией детектора.

Таблица 1

Выбор параметров работы на микроскопе EVO-40

Оптимально	Разрешение	Соотношение сигнал/шум	Глубина резкости	Обзорное увеличение
Ускоряющее напряжение ( <i>EHT</i> )	↑	↑	↑	↓
Рабочее расстояние ( <i>WD</i> )	↓	↓	↑	↑
Зондовый ток ( <i>I Probe</i> )	↓	↑	↓	↑
Размер диафрагмы ( <i>Aperture Size</i> )	↓	↑	↓	↑

### Задание.

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с установкой EVO-40.
2. Ознакомиться с установкой EVO-40 и проставить на ее схеме наименование позиций.
3. Выполнить под руководством преподавателя базовые регулировки и добиться удовлетворительного изображения тест-объекта.

### Базовые регулировки прибора

#### а) регулировка ускоряющего напряжения

Ускоряющее напряжение определяет энергию первичных электронов, сканирующих поверхность образца. В зависимости от энергии электронов и плотности исследуемого материала определяется глубина проникновения электронов в материал и, вместе с тем, информативность созданного изображения. Чем выше энергия первичных электронов и чем ниже плотность (порядковое число) материала, тем больше глубина проникновения электронов в соответствующий материал. В результате этого на изображении видны не только информация о непосредственной поверхности образца, но и структуры, лежащие глубоко под поверхностью. Т.е., чтобы получить как можно боль-



ше информации о самой поверхности образца, необходимо работать по возможности с низким ускоряющим напряжением.

Однако здесь для СЭМ с вольфрамовым или LaB<sub>6</sub>- катодом устанавливаются определенные пределы. С понижением энергии первичных электронов усиливаются также физические и технические возбуждающие воздействия (хроматический эффект, эффект Берша, etc.), которые в особенности уменьшают получаемое разрешение. Однако поскольку разрешение является решающим параметром изображения, чаще всего работают с ускоряющим напряжением от 10 до 25 kV.

Для специальных применений можно переключаться также на более низкую энергию.

### **б) регулировка рабочего расстояния**

Рабочее расстояние определяется как расстояние между сфокусированной поверхностью образца и краем линзы объектива (выход электронов).

Оно является определяющим для получаемого разрешения, соотношения сигнал/шум, глубины резкости и получаемого минимального увеличения (обзорное увеличение).

Рабочее расстояние (WD) настраивается с помощью левой клавиши мыши, когда клавиша запрограммирована на *Mag/Focus*. Для изменения рабочего расстояния необходимо перемещать предметный стол по оси Z. В результате этого интересующее место на образце выходит за пределы фокуса. Затем с помощью средней клавиши мыши необходимо провести дополнительную фокусировку рабочего расстояния (WD), чтобы соответствующее место на образце представлялось резко. Отображаемое в строке состояния значение рабочего расстояния представляет расстояние между краем линзы объектива и сфокусированным местом на образце.

Для получения большей глубины фокуса следует работать на большем рабочем расстоянии. Тем не менее, для многих детекторов, большое рабочее расстояние (свыше 20мм) понижает их эффективность.

Другая причина, по которой большое рабочее расстояние используется не всегда - достигаемое при этом разрешение. Чем больше расстояние между объективной линзой и образцом, тем больше электронов в луче окажутся рассеянными, что понизит разрешение. Поэтому на больших увеличениях обычно используется меньшее расстояние.

Обычно, первоначальное рабочее расстояние устанавливают на 10 мм, так как большинство детекторов при этом значении дают удовлетворительный сигнал при

средних ускоряющих напряжениях. Такой режим можно использовать для поиска интересующего участка поверхности. Следовательно, для конкретного случая следует выбрать соответствующий детектор и рабочее расстояние.

#### **в) регулировка зондового тока**

С помощью зондового тока определяется диаметр луча, который оказывает решающее влияние на получаемое разрешение и на соотношение сигнал/шум изображения. Если зондовый ток уменьшается, уменьшается также и диаметр луча, в результате чего в центре пятна будет меньше первичных электронов и, вместе с тем, уменьшаются вторичные процессы (образование SE- и BSE- электронов), которые обнаруживает детектор. Вследствие этого ухудшается соотношение сигнал/шум, но увеличивается разрешение (зависит непосредственно от диаметра луча). Если же зондовый ток увеличивается, то соотношение сигнал/шум улучшается, а разрешение ухудшается.

Таким образом, в зависимости от соответствующего диапазона увеличения, в котором проводится исследование образца, необходимо также оптимально настроить зондовый ток. Зондовый ток или диаметр луча можно изменять в окне *SEMControl*. Оба параметра (*I Probe, Spot Size*) можно изменять на вкладке *Gun*

#### **г) оптимизация параметра «соотношение сигнал/шум»**

Решающим фактором для качества изображения является соотношение сигнал/шум. Кроме параметров *EHT, I Probe* и *WD* и материала образца, оно в значительной степени зависит от времени задержки (*Dwell Time*) электронного луча на точке изображения (скорости сканирования). Если электронный луч непрерывно построчно сканирует область образца, то в результате поточечного попадания луча первичных электронов создаются SE- и BSE- электроны. Число созданных продуктов взаимодействия, однако, различно при каждом прохождении электронного луча, что вызывает вариации сигнала вокруг среднего значения и, таким образом, способствует образованию сигнальных шумов.

Для минимизации доли шума в изображении необходимо либо увеличить время задержки электронного луча на точке изображения, либо несколько раз сканировать соответствующее место на образце и интегрировать созданный сигнал.

4. Составить отчет о проделанной работе согласно индивидуальному заданию по принятой в лаборатории форме.

### **Контрольные вопросы.**

1. Какие преимущества имеет сканирующая электронная микроскопия по сравнению со световой?
2. В чем основные преимущества метода СЭМ по сравнению с ПЭМ с точки зрения исследуемых образцов?
3. Что такое разрешающая способность и какова ее величина в современных СЭМ?
4. Каков принцип формирования изображения в СЭМ? Что такое магнитный, электропотенциальный контраст?
5. Что такое рентгеновская эмиссия и какую информацию позволяет она получить?
6. Как изменяются размеры отверстий при изменении параметров анодирования алюминиевой пленки и какое влияние оказывают эти изменения на толщину пленки?

### **Литература:**

1. Инструкция «Сканирующие (растровые) электронные микроскопы серии EVO» Carl-Zeiss Москва, 2006г.

## **ИНСТРУКЦИЯ**

### **по охране труда и технике безопасности при эксплуатации сканирующего электронного микроскопа EVO-40 (Karl-Zriss)**

#### **I. ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА.**

Аппарат имеет электрическую блокировку, которая обеспечивает безопасность работ:

- а) при нарушениях электропитания прибор автоматически заканчивает работу, сохраняет данные и выключается;
- б) при недостаточном вакууме не включается высокое напряжение;
- в) при включенном высоком напряжении невозможно напустить воздух в колонну.

Опасность при работе на электронном микроскопе представляют высокое напряжение и повышенная интенсивность электромагнитного излучения (рентгеновского) при работе в режиме максимальной яркости электронного пучка.

#### **II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО БЕЗОПАСНОСТИ**

1. К работе с электронным микроскопом допускаются лица не моложе 18 лет.
2. Сотрудники, работающие на электронном микроскопе, должны проходить обязательный медицинский осмотр при поступлении на работу, ежегодные медицинские осмотры.
3. К работе с прибором допускаются лица, прошедшие аттестацию и инструктаж по правилам радиационной безопасности.
4. К работе на электронном микроскопе допускаются лица, прошедшие проверку знаний по ПТЭ и ПТБ при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением III квалификационной группы до и выше 1000 В.
5. При работе на электронном микроскопе руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80 и санитарными правилами работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения, а также техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации и настоящей инструкцией
6. Женщины освобождаются от работ на весь период беременности, а также на период кормления ребенка грудью.

### III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ

Конструкция микроскопа с точки зрения техники безопасности такова, что после правильного монтажа, при обслуживании, нет необходимости в особых мерах техники безопасности. При нормальном режиме работы мощность рентгеновского излучения не превосходит 0,05 мкР/час на расстоянии 0,1 м от поверхности прибора. Однако, необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с электронной аппаратурой. Микроскоп не следует использовать при снятых крышках, не следует осуществлять вмешательство в электрические цепи, находящиеся под напряжением.

В помещении, где находится электронный микроскоп, должна поддерживаться чистота во избежание попадания пыли во внутреннее пространство колонны и на высоковольтную пушку при замене катода. Замену катода производить только в латексных перчатках при отключенном высоком напряжении. Одновременно с вскрытием корпуса катода убедиться, что разрядное устройство вошло в соединение с цилиндром Венельта для снятия остаточного заряда.

При всех работах на электронном микроскопе необходимо:

- а) исключить пребывание не работающих в данный момент сотрудников вблизи микроскопа;
- б) по возможности сокращать пребывание в радиационной зоне работающего сотрудника.

К ремонту прибора допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт следует осуществлять при выключении соответствующих цепей или всего микроскопа.

К прибору не должны допускаться посторонние лица.

Перед началом работы необходимо убедиться в наличии заземления и в полной исправности микроскопа.

Для предотвращения повышенной интенсивности излучения юстировку прибора вести при минимально возможной освещенности электронного пучка.

При работе на микроскопе **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ:**

1. Вскрывать колонну микроскопа при включенном высоком напряжении;
2. Вскрывать и производить ремонт питающих блоков, не отключив рубильник общего питания микроскопа. При возникновении аварийной ситуации необходимо выключить высокое напряжение и накал катода, затем рубильник общего питания микроскопа. Одновременная работа электронного микроскопа и других рентгеновских аппаратов запрещена.

**Лабораторная работа №9**  
**АНАЛИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК В СОСТАВЕ ЗАЩИТНЫХ**  
**ПОКРЫТИЙ НА ОСОБОЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОМОЩЬЮ**  
**РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА**  
**СПЕКТРОСКАН МАКС**

*Объём учебных часов на проведение работы – 4 часа*

**Цель работы**

1. Ознакомиться с работой автоматизированной системы аналитических измерений на основе кристалл-монохроматора Спектроскан МАКС.
2. Исследовать учебные эталонные наноразмерные пленки молибдена и ознакомиться с технологией изготовления покрытий методом плазменного распыления металлов.
3. Исследовать по индивидуальному заданию преподавателя в соответствии со специализацией студента пленки защитных покрытий на основе систем Si-Ti-Mo-B, Si-Ti-Mo-B-Y, Si-Ti-Mo-Fe, Si-Ti-Mo-V.

**Специализированное оборудование для анализа.**

СПЕКТРОМЕТР рентгеновский кристалл-дифракционный СПЕКТРОСКАН МАКС G предназначен для определения содержания химических элементов в различных веществах, находящихся в твердом, порошкообразном или растворенном состояниях, а также нанесенных на поверхности и осажденных на фильтры. Спектрометр может применяться в различных отраслях науки и техники для анализа элементного состава вещества, а также для экологического контроля окружающей среды, диапазон от Са до U

Спектрометр Спектроскан Макс является прибором неразрушающего пробу контроля и может применяться в различных отраслях науки и техники, промышленности, хозяйственной деятельности, медицины для анализа элементного состава вещества, а также для экологического контроля окружающей среды. Спектрометр Спектроскан Макс утвержден в качестве средства измерений Госстандартом Российской Федерации и внесен в Государственный реестр средств измерений РФ и других государств СНГ.

Спектрометры «Спектроскан Макс» G позволяют определять содержание любого химического элемента в диапазоне от натрия  $^{20}\text{Ca}$  до  $^{92}\text{U}$  в различных веществах: твердых, жидких, порошкообразных, нанесенных на поверхности и осажденных на фильтрах. Пределы обнаружения, L для лёгкой матрицы составляют (экспозиция - 100

сек) для Cd, Pb —  $5 \times 10^{-4}$  % S, Ti, V, Cr —  $1 \times 10^{-4}$  % , Co, Ni —  $5 \times 10^{-5}$  %. Диапазон определяемых содержаний - от 3L до 100% без специальной подготовки проб и от 0,005 L со специальной подготовкой проб (концентрированием) пробы. Время количественного анализа пробы - от 3 минут, время одного определения элемента - от 10 до 100 секунд. Способ выделения линий спектра - дифракция на кристалле с последующим сканированием спектра. Рентгенооптическая схема - по Иоганссону. Энергетическое разрешение на линии SiK $\alpha$  составляет 9 эВ, FeK $\alpha$  – 60 эВ. Собственная аппаратная погрешность - 0,5 %.

Максимальное напряжение на аноде рентгеновской трубки составляет 50 кВ. Мощность рентгеновской трубки Спектроскан Макс G не превышает 200 Вт. Материал кристалл-анализаторов по Иогану и Иогансону - фтористый литий LiF, ориентированный по кристаллографической плоскости (200), графит, PET, KAP, ML (44E). Пробозагрузочное устройство - автоматическое на 9 образцов диаметром до 40 мм. Связь Спектроскан Макс с компьютером осуществляется через интерфейс RS-232.

Спектрометр Спектроскан Макс состоит из блоков, объединенных в общем корпусе. Спектрометрический блок содержит источник рентгеновского коротковолнового излучения, загрузчик проб и блок монохроматоров. Блок высоковольтного источника питания обеспечивает преобразование электрического питания сети в анодный (до 50 кВ) ток рентгеновской трубки. Питание -  $\sim 220$  В, 50 Гц. Потребляемая мощность от сети 220 В - 250 Вт.

### **Общие сведения**

Действие спектрометра Спектроскан Макс основано на возбуждении химических элементов и регистрации их характеристического излучения, интенсивность которого зависит от количественного содержания этих элементов в анализируемом объекте. Источником возбуждения в спектрометре Спектроскан Макс является относительно маломощная рентгеновская трубка, генерирующая электромагнитное излучение рентгеновского диапазона. Характеристическое излучение определяемых элементов выделяется из вторичного излучения образца кристалл-анализатором (пять сменных кристаллов) и регистрируется с помощью пропорциональных счетчиков. Анализ начинается с помещения анализируемых проб в кюветы, установки кювет в устройство загрузки проб спектрометра Спектроскан Макс и продолжается от 100 сек. (в зависимости от анализируемого материала, количества определяемых элементов и требуемой точности анализа) до десятков минут.

По интенсивностям аналитических линий путем пересчета определяется концентрация содержащихся в образце химических элементов. Диапазон измерения концентрации - от долей процента до 100%.

Отличительной особенностью спектрометров серии «Спектроскан Макс» является применение оригинальной светосильной рентгенооптической схемы. Благодаря этому обеспечиваются высокие аналитические характеристики при сохранении размеров настольного прибора. Эти параметры позволяют анализировать самые разнообразные многоэлементные вещества и получать результаты, удовлетворяющие требованиям нормативных документов, таких как ГОСТ, ASTM, и других.

Не требуется специальная подготовка пробы: нет необходимости осуществлять взвешивание, растворение, концентрирование пробы и т.п. Жидкости и порошки могут помещаться непосредственно в кювету, для компактных твердых анализируемых объектов важен лишь размер образца – он должен входить в кювету. Достаточно количества пробы, покрывающего центральное пятно излучения от рентгеновской трубки (примерно  $2,5 \times 8 \text{ мм}^2$ ) слоем в несколько микрометров!

Дифракционный спектральный анализ с использованием монокристаллов для разложения рентгеновского излучения на спектральные составляющие является наиболее чувствительным и точным среди существующих способов спектрального анализа. Монокристалльный спектральный анализ требует значительно больше времени для сбора информации и мало применяется для анализа образцов, состав которых не известен. Однако благодаря высокому разрешению и чувствительности, монокристалльный метод развертки рентгеновского излучения в спектр позволяет разрешить сильно перекрывающиеся линии и добиться чувствительности 0,01% от общего содержания элементов.

Спектрометр Спектроскан Макс – оснащен устройством загрузки проб на 9 образцов с автоматической сменой образца. Спектрометр Спектроскан Макс полностью управляется компьютером. Результаты выводятся на дисплей и сохраняются в памяти компьютера, распечатываются на принтере.

Оператор комплекса «Спектроскан Макс» подготавливает образцы к анализу, устанавливает их в спектрометр и запускает измерения. Всем дальнейшим процессом, от смены образцов до вывода результатов, управляет персональный компьютер.

Набор программных средств, которым комплектуются спектрометры серии «Спектроскан Макс», позволяет выполнять качественный и количественный эталонный анализ, а также расчетным методом на основе массовых коэффициентов поглощения



элементов и других фундаментальных параметров. Результаты могут быть представлены в любом удобном виде, а также сохранены для дальнейшего использования.

Рентгенофлуоресцентный метод является точным, быстрым неразрушающим методом исследования вещества. Любая область, которая требует экспресс-анализа элементов от Na до U, может использовать этот метод: электроника, ювелирная промышленность, ценные металлы, строительные материалы, металлургия, нефтяная промышленность, химия, рудное дело, контроль качества.

### **Задание**

1. Ознакомиться с указаниями по технике безопасности при работе с установкой спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС.

2. Ознакомиться с установкой спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС и проставить в индивидуальном задании на ее схеме наименование позиций.

3. Выполнить под руководством преподавателя установку образца в анализатор и запустить анализ спектра с пульта управления СПЕКТРОСКАН МАКС.

4. Выполнить анализ рентгеновского спектра, излучаемого образцом при напряжении 35 кВ. Сравнить полученные результаты элементного анализа с данными химического анализа.

5. Рассчитать толщину покрытия молибдена на подложке по данным аналитического спектра, используя номограмму.

6. Составить отчет о проделанной работе согласно индивидуальному заданию по принятой в лаборатории форме.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое рентгеновский эмиссионный спектр и какую информацию позволяет он получить?
2. Какие преимущества имеет метод регистрации рентгеновского спектра с помощью кристалла монохроматора?
3. Что такое разрешающая способность, чувствительность и какова ее величина в современных спектрометрах?
4. Каков принцип анализа спектров в спектрометрах «Спектроскан макс»? Что препятствует получению спектров элементов с малыми атомными весами?
5. Как изменяется состав пленок при изменении параметров плазменного напыления?

### **Литература:**

1. Инструкция «СПЕКТРОМЕТР СПЕКТРОСКАН МАКС для чайников» Спектран, Москва, 2006г.
2. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды; Ленинград, «Судостроение», 1979.

## **ИНСТРУКЦИЯ**

### **по охране труда и технике безопасности при эксплуатации СПЕКТРОМЕТРА СПЕКТРОСКАН МАКС с кристалл-монохроматором**

#### **I. ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОМЕТРА «СПЕКТРОСКАН МАКС»**

Спектрометр Спектроскан Макс GV относится к аналитическому оборудованию, а конкретно – к приборам для химического анализа. Спектрометр Спектроскан Макс предназначен для определения содержания химических элементов в различных веществах, находящихся в твердом, порошкообразном или растворенном состояниях, а также нанесенных на поверхности и осажденных на фильтры.

Спектрометр серии «Спектроскан Макс» предназначен для аналитических работ в современных заводских, научно-исследовательских и учебных лабораториях. Спектрометр состоит из рентгеновской трубки, возбуждающей коротковолновое рентгеновское излучение, блока кристаллов монохроматоров, и электронных систем регистрации: датчика рентгеновского излучения и системы обработки данных. При воздействии коротковолнового рентгеновского излучения из электронных оболочек атомов выбиваются электроны, что в свою очередь приводит к серии электронных переходов в атомах и возникновению характеристических рентгеновских квантов энергии. Характеристические кванты энергии попадают в кристалл-монохроматор, и при его соответствующем угловом положении, их регистрирует датчик. После сбора информации о частоте и интенсивности линий рентгеновского спектра, испускаемого образцом под воздействием первичного пучка, система обработки данных рассчитывает химический состав исследуемого материала. Прибор рассчитан на работу от сети переменного тока частотой 50-60 Гц, напряжением 220В с допустимым отклонением  $\pm 10\%$  от номинального значения.

Объектами исследования с помощью спектрометра являются любые материалы: растворы веществ, поверхности металлов и сплавов, керамических материалов, порошки, фольги и др.

Аппарат имеет электрическую блокировку, которая обеспечивает безопасность работ:

- а) при нарушениях электропитания прибор автоматически заканчивает работу, сохраняет данные и выключается;
- в) при включенном высоком напряжении невозможно открыть аналитический блок.

Опасность при работе на спектрометре представляют высокое напряжение и повышенная интенсивность электромагнитного излучения (рентгеновского) при работе в режиме максимальной мощности. Однако, благодаря использованию оригинальной светосильной рентгенооптической схемы, как отмечено выше, высокие аналитические характеристики спектрометров серии «Спектроскан Макс» достигнуты при сохранении малых мощностей электропитания рентгеновской трубки. Ее мощность составляет от 4 до около 200 Вт в зависимости от типа спектрометра. Благодаря этому, все излучение экранируется до безопасного уровня металлическим корпусом прибора. Соответственно, нет никаких ограничений по радиационной безопасности при использовании спектрометров «Спектроскан Макс», что подтверждено гигиеническими сертификатами РФ и других стран СНГ. Спектрометр Спектроскан Макс является радиационно безопасным прибором и освобождён от регламентации по радиационному фактору.

## **II. ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ**

1. К работе на спектрометре Спектроскан Макс допускаются лица прошедшие инструктаж по ТБ.

2. К работе на спектрометре Спектроскан Макс допускаются лица, прошедшие проверку знаний по ПТЭ и ПТБ при "эксплуатации электроустановок потребителей" с присвоением II квалификационной группы до 1000 В.

3. При работе на спектрометре Спектроскан Макс руководствуются нормами радиационной безопасности НРБ-76, основными санитарными правилами ОСП-72/80 и санитарными правилами работы с источниками неиспользуемого рентгеновского излучения, а также техническими описаниями, инструкциями по эксплуатации и настоящей инструкцией

### III. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ

Конструкция прибора с точки зрения безопасности такова, что после правильного монтажа, при обслуживании, нет необходимости в особых мерах техники безопасности. Необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с электронной аппаратурой. Спектрометр не следует использовать при снятых крышках, не следует осуществлять вмешательство в электрические цепи, находящиеся под напряжением.

В помещении, где находится спектрометр Спектроскан Макс, должна поддерживаться чистота во избежание попадания пыли во внутреннее пространство анализатора. Замену рентгеновской трубки производить только при отключенном высоком напряжении. Одновременно с вскрытием корпуса убедиться, что разрядное устройство вошло в соединение для снятия остаточного заряда.

При всех работах на спектрометре Спектроскан Макс необходимо исключить пребывание не работающих в данный момент сотрудников вблизи прибора;

К ремонту прибора допускаются лица, имеющие специальное образование. Ремонт следует осуществлять при выключении соответствующих цепей или всего микроскопа.

Перед началом работы необходимо убедиться в наличии заземления и в полной исправности спектрометра Спектроскан Макс.

При возникновении аварийной ситуации необходимо выключить высокое напряжение и накал катода, затем рубильник общего питания спектрометра Спектроскан Макс.

Оборудование прошло обязательную сертификацию и признано оптимально безопасным.

Спектрометры серии «Спектроскан Макс» аттестованы Госстандартом России и внесены в Государственный реестр средств измерений Российской Федерации. Имеются соглашения о внесении спектрометров серии в Государственные реестры средств измерений Беларуси, Украины и других стран СНГ.

При работе на микроскопе **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ:**

1. Вскрывать корпус спектрометра Спектроскан Макс при включенном высоком напряжении;

2. Вскрывать и производить ремонт питающих блоков, не отключив рубильник общего питания спектрометра Спектроскан Макс.

## ГЛАВА 3: НАНОХИМИЯ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

### Описание выполнения экспериментов в лабораторном практикуме по курсу: «Нанохимия и наноматериалы»

Практикум содержит лабораторные работы, призванные научить студентов элементарным аспектам нанотехнологии в том числе технологии материалов и функциональных элементов.

Рассмотрены методы каталитического пиролиза, приготовления катализаторов, а также применение углеродных нанотрубок в промышленности и методы их исследования. Наряду с применением углеродных нанотрубок как в присадки к композитам рассматриваются методы их очистки и получения метастабильных коллоидных растворов.

Рассмотрены также методы получения золь нанодисперсных металлов электроконденсационным и диспергационным методами.

Практикум предназначен для студентов технических университетов проходящих подготовку по специальностям «Наноматериалы», «Нанотехнологии» «Функциональные наноматериалы в авиационной и космической технике», «Нанотехнологии в электронике» и др.. Он может быть полезен дипломникам, аспирантам и всем, кто в той или иной степени связан с вопросами химической технологии наноматериалов.

В теоретическом и практическом отношении практикум предоставляет студентам возможность углубить и конкретизировать знания в области производства и применения наноматериалов на примере технологии производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола. методов получения некоторых продуктов нанотехнологии, а также нанодисперсных металлических золь.

Практикум содержит лабораторные работы, разработанные на кафедре физической химии МАИ, а также работы, разработанные компанией «NanoDevice Technology» совместно с Центром Коллективного Пользования «Нанотехнологии в Электронике» Московского Государственно Института Электронной Техники (Технический Университет).

## Лабораторная работа №10

### ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ ЭТАНОЛА

*Объем учебных часов на проведение лабораторной работы — 4 часа*

#### Цели работы

- Изучение технологий роста углеродных нанотрубок.
- Приобретение навыков работы с оборудованием для химического газофазного осаждения.
- Получение нанотрубок на эталонном катализаторе методом пиролиза этанола.

#### Информация для преподавателя.

Приготовление катализатора и рост углеродных нанотрубок является химическим процессом, требующим соблюдения норм проведения химических реакций с реактивами.

Работа заключается в освоении установки *CVDomna*, приобретении навыков работы с вакуумным оборудованием и получении знаний об основных параметрах технологического процесса роста углеродных нанотрубок;

Исходное состояние установки: Реактор подключен к сети и включён, испаритель подключен к сети и включён, все вентили в установке закрыты.

Необходимое оборудование: установка роста углеродных нанотрубок.

Необходимые материалы: этанол, никелевая пленка на кремниевой пластине.

#### Содержание работы и основные теоретические положения.

- Углеродные нанотрубки.
- Технологии роста углеродных нанотрубок.
- Каталитический пиролиз этанола.
- Установка роста углеродных нанотрубок

## Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки были открыты в 1991 году сотрудником японской компании NEC Сумио Лидзимой, изучавшим под электронным микроскопом осадки, которые образуются в процессе синтеза молекулярных форм чистой графитовой структуры.

Модель короткой нанотрубки состоит примерно из тысячи атомов. Цилиндрические стенки нанотрубки сформированы атомами сверхустойчивую шестигранную структуру. На концах трубки расположены шестиугольники и восьмиугольниками, благодаря которым концы приобретают выгнутую форму, что обеспечивает снижение напряжения в структуре. Экспериментальные модели имеют 1,4 нм в диаметре, однако реальные нанотрубки могут достигать в длину нескольких микрон, что делает их, пожалуй, наиболее длинными из всех известных молекул. Микроскопические туннели построены из особых форм сажи. Благодаря своим химическим свойствам по прочности они превосходят сталь, а по легкости - пластик. Трубки состоят из концентрических графитовых оболочек, каждая из которых помещена в цилиндр. Таким образом, решетка атомов углерода сохраняет целостность. Нанотрубки оказываются прочнее металла, поскольку химические связи между их элементами более устойчивы. У нанотрубок есть и другие свойства, которые наверняка привлекут внимание инженеров. Эти материалы являются прекрасными проводниками электричества и тепла и могут использоваться в качестве кабелей, полупроводников или сверхпроводников. Кроме того, они способны испускать электроны, благодаря чему могут найти применение в сверхтонких дисплеях. Причины этого достаточно просты: углеродные нанотрубки обладают очень низким полевым напряжением, а это означает, что для излучения электронов и получения изображения не нужно подавать высокого напряжения. Мониторы, построенные на базе нанотехнологии, будут настолько тонкими, что их можно вешать на стену. Нанотехнология может найти применение и во многих других областях. Высокие показатели электро- и теплопроводности нанотрубок позволяют использовать их для монтажа кабельной разводки. В результате компьютерные схемы станут компактнее и будут работать быстрее. Кроме того, новый подход обеспечивает более интенсивное и стабильное излучение электронов.



Многие инженеры рассматривают нанотрубки в качестве альтернативы кремнию, на основе которого сегодня создаются транзисторы, диоды и другие полупроводниковые элементы. Нанотрубки обладают замечательными свойствами, они прочны, как алмазы. Их электропроводность в сто раз превосходит электропроводность металлического кабеля. Кроме того, они отличаются поразительной теплопроводностью. А особенности атомной структуры позволяют использовать их в качестве, как металлов, так и полупроводников.

### Технологии роста углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки получают стандартными промышленными методами:

- Катодное распыление
- Лазерное испарение
- Каталитический пиролиз
- Химическое осаждение из газовой фазы

Получение углеродных нанотрубок методом **катодного распыления** организуется следующим образом. Герметичный объем, содержащий анод и катод, откачивают до давления  $10^{-4}$  Па, после чего производят напуск инертного газа (Не или Ar при давлении 1-10 Па). Для зажигания тлеющего разряда между катодом и анодом подается высокое напряжение 1-10 кВ. Положительные ионы инертного газа, источником которых является плазма тлеющего разряда, ускоряются в электрическом поле и бомбардируют углеродный катод, вызывая его распыление.

Получение углеродных нанотрубок методом **лазерного испарения** организуется похожим образом, однако, вместо распыления графитовой мишени ионами используется распыление лазерным лучом.

Получение углеродных нанотрубок методом **химического осаждения** основано на пиролизе потока газовой смеси в вакуумной камере. Газовая смесь обычно состоит из водорода, углеводорода и паров металлоорганического соединения.

Метод **каталитического пиролиза** основан на том, что газообразный источник углерода на катализаторе разлагается на углерод, который адсорбируется и растворяется в катализаторе, и другие продукты реакции. Рост углеродных нанотрубок на катализаторе происходит по принципу образования зародыша углерода на поверхности капли катализатора, с последующим его разрастанием и образованием наноструктуры. Нанотрубки образуются только при строго соблюдаемых параметрах. Точное воспроизведение направления роста нанотрубок и их позиционирование на нанометровом уровне может быть достигнуто, только используя метод каталитического пиролиза, поскольку



местоположение катализатора определяет местоположение нанотрубок. Возможен также точный контроль диаметра нанотрубок и их скорости роста. В зависимости от диаметра частиц катализатора параметры углеродных нанотрубок могут различаться.

### Каталитический пиролиз этанола

Этанол, попадая в камеру, окисляется в остаточной или примесной атмосфере до монооксида углерода который, в свою очередь, разлагается на частице катализатора с образованием углерода (p-1).



Образовавшийся углерод адсорбируют и растворяют в себе частицы катализатора до равновесного состояния системы «раствор углерода в катализаторе» – «квазижидкий адсорбат углерода». Частица катализатора, в которой растворяется углерод, плавает в капле собственного адсорбата углерода. При охлаждении, углерод, растворенный в частице, начинает «выходить» из нее в адсорбат, а поскольку количество сорбционных мест, конечно, то углерод десорбируется с капли. Капля, двигаясь по поверхности, оставляет за собой десорбированный углерод, в виде углеродного нановолокна.

В зависимости от используемых катализаторов и желаемых результатов параметры рабочих точек получения нанотрубок бывают различными (см. Табл. 1).

**Таблица\* 1**

Технологическая карта получения углеродных нановолокон и нанотрубок на данной установке

Температура	550 °С	600 °С	650 °С	700 °С	750 °С	800 °С	850 °С	900 °С
Окисленная сталь	-	250-300 нм 20 кПа	250-150 нм 20 кПа	150-100 нм 20 кПа	~50 нм 20 кПа	-	-	-
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	1-30 нм 5 кПа	1-30 нм 10 кПа	1-30 нм 15 кПа	1-30 нм 15 кПа	1-30 нм 15 кПа	1-30 нм 20 кПа	1-30 нм 20 кПа	1-30 нм 20 кПа
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	5-15 нм 15 кПа	5-15 нм 15 кПа	5-15 нм 15 кПа	-	-	-	-	-
Тонкие плёнки Ni	-	-	5-15 нм 15 кПа	5-15 нм 15 кПа	-	-	-	-

\* - В таблице указаны диаметры углеродных нановолокон и нанотрубок и минимальное давление ПГС для их получения

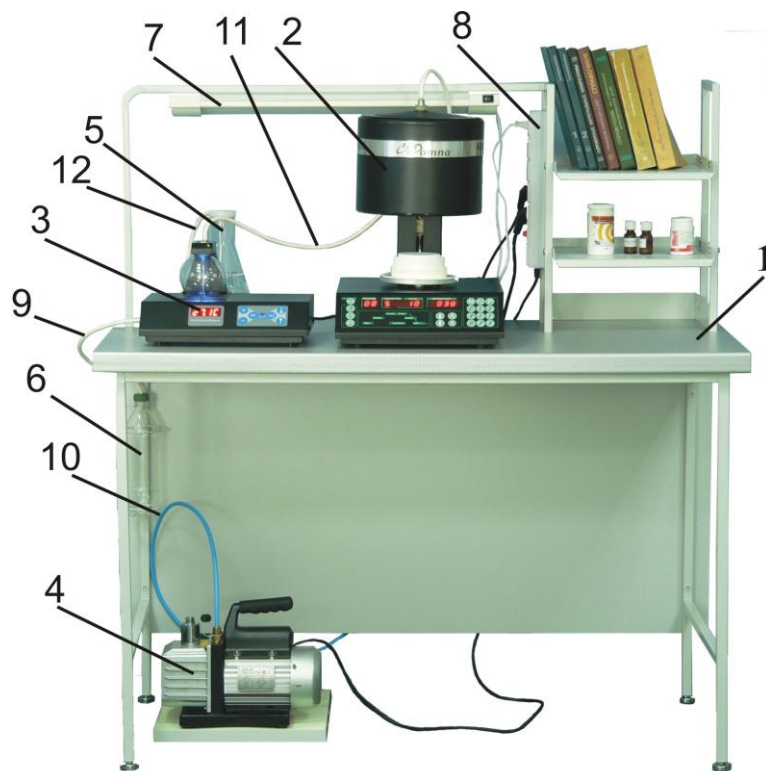
- Окисленная сталь – нержавеющая сталь, обработанная в перманганате калия
- [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> – золь-гель катализаторы в этаноле
- Тонкие плёнки Ni – квазиаморфные плёнки никеля

Время реакции и давление паров этанола определяется количеством катализатора: чем больше катализатора, тем дольше должно быть время и больше давление паров. Для золь-гель катализатора давление этанола эффективно в значениях 5-15 кПа, для никелевых плёнок - 10-20 кПа и обработанной нержавеющей – 15-25 кПа. Если давление этанола превышает эффективное, то в реакции будут образовываться паразитные формы углерода; если давление этанола меньше указанного в таблице значения, то нанотрубки образовываться не будут.

Перед напуском парогазовой смеси в реактор, рекомендуется некоторое время отжигать его при температуре реакции. Но не рекомендуется проводить длительный предварительный отжиг т.к. он может послужить причиной деградации катализаторов. Компромисс времени этого отжига находится в диапазоне 1-6 минут.

### Установка роста углеродных нанотрубок

Установка *CVDomna* предназначена для получения различных видов углеродных наноструктур (нанотрубок, нановолокон, графитовой сажи и т.п.) методом каталитического пиролиза углеродсодержащей парогазовой смеси на подложках и сложных структурах. Вид установки представлен рисунке 1.



**Рис.1** Общий вид установки “CVDomna”

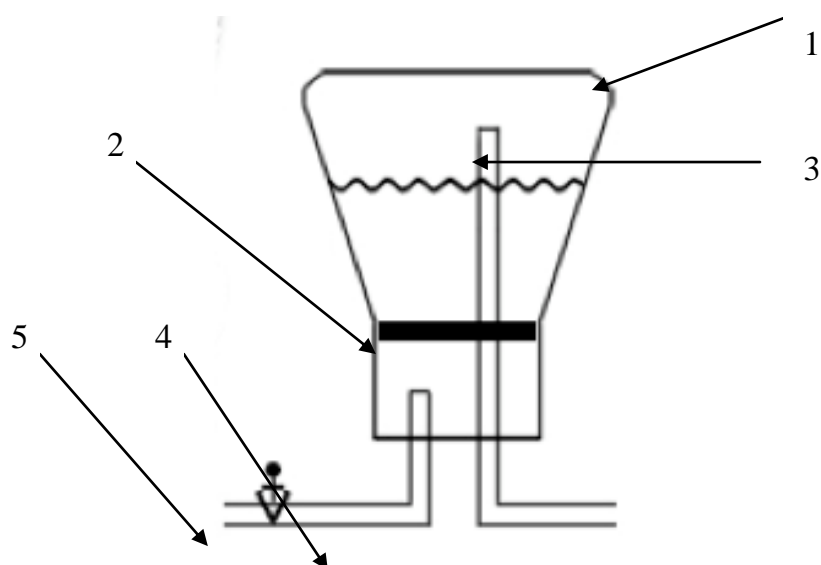
1-стол, 2-реакторная печь, 3-испарительная ячейка, 4- вакуумный насос, 5-заправочная емкость, 6- емкость для слива спирта, 7-светильник, 8-сетевой фильтр-удлинитель, 9-шланг для слива спирта, 10- вакуумный шланг, 11-шланг подачи парогазовой смеси , 12-шланг для заправки спирта.

### Основные элементы управления и их назначение.

Установка состоит из реакторной печи (рис. 1), электронного блока, форвакуумного насоса и системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси (ПГС). В установке реализована возможность контроля температуры и давления.

Камера роста – реактор, является основным рабочим объемом и предназначена для производства в ней углеродных нанотрубок. Внутренняя часть печи состоит из керамики с малой теплопроводностью и кварцевого купола для защиты зоны реакции от керамической крошки, а внешняя стенка из жаропрочной стали. В центре реактора находится рабочий столик, на который помещается подложка с катализатором. Для контроля температуры подложки с катализатором непосредственно у рабочего столика размещена термопара. Напуск ПГС осуществляется через натекатель в верхнем фланце реактора. Откачка реактора производится форвакуумным насосом. Нагрев производится муфельным нихромовым нагревателем.

Электронный блок предназначен для программирования и контроля режимов работы данной установки: задается и контролируется температура процесса, скорость нагрева, время отжига и скорость охлаждения, а также контролируется давление в камере.



**Рис. 2.** Схема испарителя. 1-ёмкость, 2-Нагреватель, 3-Тркт подачи, 4-Тркт напуска примесного газа, 5-ручной вентиль.

Система подачи ПГС состоит из источника ПГС – ёмкости с углеродсодержащей жидкостью, которая через тракт подачи соединена с вентилем, регулирующим напуск ПГС в реактор; нагревателя внутри ёмкости, тракта напуска примесного газа и ручного вентиля для контроля напуска. Управление подачей ПГС осуществляется собственным электронным блоком управления. Статическое давление в ячейке (давление перед подачей ПГС) определяется давлением насыщенных паров углеродсодержащей жидкости, которое задаётся температурой этой жидкости. Подача осуществляется через соответствующий тракт с подпуском примесного газа ручным вентилем для активного образования монооксида углерода.

Важной задачей напуска ПГС является выбор температуры жидкости испарителя. В таблице 2 приведены данные зависимости давления насыщенных паров этанола от температуры.

**Таблица 2**

Зависимость давления насыщенных паров этанола от температуры

T, C	-34,6	-26,6	-15,4	-6,2	3,8	18,0	29,8	42,8	61,4	77,2
P, кПа	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	50	100

Представленная зависимость является экспоненциальной. Используя регрессионный анализ её можно представить в виде уравнения (1), с помощью которого можно точно определить нужную температуру.

$$\ln P = kT + C \quad (1)$$

### **Стандартный техпроцесс на установке *CVDomna***

**1. Наполнение ёмкости испарителя.** Наполнение ёмкости осуществляется за счет создаваемого в ней разряжения, которое создаётся откачкой форвакуумным насосом последовательно через реактор. После наполнения ёмкости спиртом нужно обеспечить, чтобы давление в ней было обусловлено, главным образом, давлением насыщенных паров этанола. Это позволит обеспечить чистоту ПГС при её подаче в реактор. Наполнять ёмкость испарителя рекомендуется не больше чем наполовину, чтобы избежать нежелательного попадания жидкости в тракт подачи ПГС.

#### **Последовательность действий:**

1. Включите испарительную ячейку.
2. Наполните приёмную ёмкость испарительной ячейки этанолом

3. Запустите насос
4. Откройте клапан напуска ПГС на установке и на испарительной ячейке
5. Откачайте рабочую ёмкость испарительной ячейки
6. Наполните наполовину, рабочую ёмкость испарительной ячейки
7. Закройте клапан напуска ПГС на установке и на испарительной ячейке

**2. Нагрев реактора и испарителя.** Нагрев в обоих случаях осуществляется резистивным методом. На испарителе задаётся только температура, до которой нужно довести жидкость, скорость же нагрева жидкости задана по умолчанию и не варьируется. На реакторе задаётся температура, до которой его нужно довести и скорость нагрева

**3. Прохождение реакции.** Реакция образования углеродных нанотрубок должна проходить при температуре и давлении указанных в технологической карте. Задача оператора в этот момент сводится к контролю над стабильностью давления и температуры в процессе реакции. Температура контролируется установкой автоматически через обратную связь; давление - вентилем подачи на натекателе в реакторе, температурой жидкости в испарителе и вентилем напуска примесного газа в испаритель. Важно при подаче примесного газа, чтобы углеродсодержащей ПГС было в избытке по отношению к окислителю для обеспечения сохранности катализатора. Время прохождения реакции входит в задаваемое время выдержки реактора при заданной температуре. Кроме того, необходимо задать время выдержки перед напуском ПГС для стабилизации температуры выдержки и само время подачи ПГС.

**4. Охлаждение.** Охлаждение реактора осуществляется в вакууме естественным способом. При открывании реактора в него сначала напускается атмосферный воздух, а затем производится поднятие колпака.

### **Методические указания и техника безопасности**

Прежде чем приступить к работе на установке роста нанотрубок *CVDomna* следует изучить руководство пользования для прибора.

Прибор управляется напряжением 220В. Эксплуатацию установки роста нанотрубок *CVDomna* производить в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок потребителей напряжением до 220 В.

## Практическая часть

**Задача 1.** Запишите реакцию неполного окисления этанола с образованием монооксида углерода и уравняйте её. Рассчитайте, при какой температуре должен находиться этанол, чтобы давление его насыщенных паров находилось в указанном в реакции соотношении с атмосферным кислородом.

**Задача 2.** Используемый в работе эталонный катализатор является тонкой плёнкой никеля. Выберите по технологической карте температуру реакции соответствующую процессу роста углеродных нанотрубок и давление соответствующее наименьшему выходу паразитных форм углерода.

**Опыт 1.** Измените программу в соответствии с выбранными вами технологическими параметрами. Получите углеродные нанотрубки на эталонном катализаторе.

### Контрольные вопросы

1. В чём заключается технология получения нанотрубок методом катодного распыления?
2. В чём заключается технология получения нанотрубок методом лазерного испарения?
3. В чём заключается технология получения нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы.
4. В чём заключается технология получения нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола?
5. Из каких элементов состоит установка CVDomna?
6. Какие технологические параметры задаются в установке CVDomna?
7. Как производится наполнение испарителя жидкостью?
8. Как обеспечивается нагрев реактора и испарителя?
9. Как проходит реакция получения углеродных нанотрубок?

## Лабораторная работа №11

### РОСТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Объем учебных часов на проведение лабораторной работы — 4 часа*

#### Цели и задачи работы

- Изучение основных свойств коллоидных систем
- Приобретение навыков приготовления золь-гель смесей.
- Получение углеродных нанотрубок на золь-гель катализаторе.

#### Информация для преподавателя

Приготовление катализатора и рост углеродных нанотрубок является химическим процессом, требующим соблюдения норм проведения химических реакций с реактивами.

Работа состоит из двух частей, выполняемых на одном занятии.

Первая часть работы заключается в приготовлении катализатора на основе золь-гель технологии. Вторая часть работы заключается в росте углеродных нанотрубок по заданной программе.

Исходное состояние установки: реактор подключен к сети и включён, испаритель подключен к сети и включён, все вентили в установке закрыты.

Необходимое оборудование: установка роста углеродных нанотрубок, шприц, чистая подложка, весы, ёмкость для растворения, воронка.

Необходимые материалы: растворы  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , кремниевая пластина, этанол.

#### Содержание работы и основные теоретические положения

- Коллоидные системы. Метод золь-гель.
- Приготовление катализатора.
- Рост нанотрубок на золь-гель катализаторе.

## Коллоидные системы. Метод золь-гель

Рассматривать коллоидные системы проще всего на системах: жидкость- твердое вещество. Жидкость в этом случае является дисперсионной средой (растворителем), а частицы твердого вещества – дисперсной фазой. Коллоидные частицы имеют размер от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  м. В свободнодисперсных коллоидных системах частицы не выпадают в осадок. Стабильность частиц обусловлена тем, что молекулы растворителя прочно связываются с частицами, образуя мицеллу, которая плавает в растворе - такой раствор называют золей. Если концентрация коллоидных частиц настолько высока, что вся дисперсионная среда прочно связана с поверхностью коллоидных частиц, то такие системы могут сохранять свою форму, и называются гелями. Причём если из геля удалить дисперсионную среду, то свою форму он потеряет.

Классифицируя высокодисперсные коллоидные системы по агрегатному состоянию дисперсионной среды можно выделить следующие типы систем.

1. Аэрозоли – коллоидные системы с газовой дисперсионной средой:
  - a. Туманы – коллоидные системы «капли жидкости в газе»
  - b. Пыли и дымы - коллоидные системы « твердые частицы в газе»
2. Коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой
  - a. Пены - коллоидные системы «пузырьки газов в жидкости»
  - b. Эмульсии - коллоидные системы несмешивающихся жидкостей
  - c. Золи и гели – коллоидные системы «твердые частицы в жидкости»
3. Коллоидные системы с твёрдой дисперсионной средой
  - a. Пористые материалы и аэрогели - коллоидные системы «пузырьки газов в твёрдом теле», также «капли жидкости в твёрдом теле»
  - b. Керамики, стёкла и сплавы эвтектического состава - коллоидные системы взаимонедиффундирующих твёрдых тел

По взаимодействию дисперсной и дисперсионной фаз выделяют лиофильные и лиофобные системы. **Леофильные** коллоидные системы имеют незначительную разницу в межмолекулярных взаимодействиях по обе стороны границы фаз, поэтому удельная поверхностная свободная энергия чрезвычайно мала. В связи с этим межфазная граница может быть размыта и даже иметь размеры одного порядка с размерами наночастиц. Леофильные коллоидные системы термодинамически равновесны, они всегда высокодисперсны, образуются самопроизвольно и при сохранении условий их возникновения могут существовать бесконечно долго. **Леофобные** коллоидные системы имеют большую разницу в межмолекулярных взаимодействиях по обе стороны гра-



ницы фаз; удельная поверхностная свободная энергия велика, межфазная граница ярко выражена. Лиофобные коллоиды термодинамически неравновесны, большой избыток свободной поверхностной энергии приводит к процессам коагуляции (объёмное укрупнение дисперсной фазы) или коалесценции (укрупнение дисперсной фазы на границах раздела) и тому подобным процессам вплоть до полного расслоения. Однако лиофобные коллоидные системы могут быть стабилизированы, как правило, введением агента способного к взаимодействию одновременно с лиофобными и лиофильными частицами (например, поверхностно-активных веществ – ПАВ, таких как мыло, которое позволяет растворять жиры в воде) или скачкообразным изменением состояния системы из состояния возникновения в рабочее состояние (например, сверхбыстрый нагрев или сверхбыстрое охлаждение).

Формировать дисперсные системы можно двумя путями: диспергационным и конденсационным.

Диспергирование макрофаз с образованием лиофильных коллоидов происходит самопроизвольно: для этого достаточно энергии теплового движения (в качестве примера можно привести растворение мела в стакане воды). Образование лиофобных систем происходит путём диспергирования стабильной макрофазы и требует значительных энергозатрат, которые определяются суммарной площадью поверхности частиц. Методы образования таких дисперсий сводятся к распылению макрофазы и эмульгированию жидкостей.

Конденсационный путь образования коллоидных систем связан с зарождением новых фаз в пересыщенной метастабильной исходной фазе – будущей дисперсионной фазе. Для возникновения таким путём высокодисперсной системы необходимо чтобы число зародышей новой фазы было достаточно большим, а скорость их роста – мала. Кроме того, нужно создать условия, препятствующие сцеплению и чрезмерному разрастанию частиц дисперсной фазы. Переход из стабильных систем в пересыщенные метастабильные происходит при изменении одного или нескольких термодинамических параметров состояния (температуры, давления, состава и т.п.), а также при прохождении химической реакции.

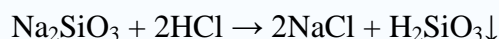
Большинство промышленных катализаторов должны иметь заданную форму и сохранять её в течение долгого времени эксплуатации, и главное иметь большую удельную поверхность. Таким образом, исходя из общих требований к катализаторам, наиболее подходящим по этим требованиям типом коллоидных систем, являются гели

и аэрогели. Конденсационный способ получения таких систем называется золь-гель методом.

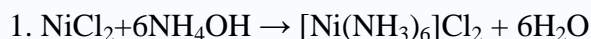
По сути, золь-гель метод состоит из следующих этапов:

1. Растворение исходного реагента
2. Добавление второго реагента с целью получения после реакции коллоидных частиц и образования золя
3. Удаление растворителя с образованием геля

Типичным представителем такого метода является способ получения силикагеля – широко распространённого адсорбента. Получается смешением растворов силикатов щелочных металлов с кислотой, последующей промывкой, высушиванием и прокаливанием образовавшегося геля.



Используемый в работе каталитический материал является жидкостью сиреневого цвета с резким аммиачным запахом. Каталитическое соединение получается растворением дихлорида никеля в этаноле с последующим добавлением насыщенного раствора аммиака в воде. После получения геля его растворитель отгоняется, и на подложке остаются частицы никеля. Процесс получения частиц описывается следующими уравнениями:



При добавлении аммиака в раствор дихлорида никеля в этаноле образуется взвесь бело-сиреневого цвета, при повышении концентрации аммиака взвесь исчезает и жидкость становится сиреневым золем, а при дальнейшем разбавлении прозрачным – совершенным раствором дихлорида гексааммоний-никеля в этаноле. С точки зрения внутренней структуры происходит следующее: сначала процесса добавления аммиака становится термодинамически выгодно образовывать аммиачный комплекс никеля, однако аммиака на весь никель не хватает и избыточный никель «прячется» внутри мицеллы, образующейся из-за пересыщенности системы никелем. Когда аммиака слишком мало, мицеллы склонны коагулировать, однако уже при соотношении ионов никеля и молекул аммиака 1:1 образуется весьма стабильная смесь. При дальнейшем добавлении насыщенного раствора аммиака вид золя не меняется, до соотношения 1:6, после которого образуется совершенный прозрачный раствор дихлорида гексааммоний-никеля.

Частица катализатора, образовавшаяся после отгонки, представляет собой никелевый кластер, покрытый слоем оксида никеля, либо полностью являющаяся оксидом никеля.

### **Технология получения углеродных нанотрубок на золь-гель катализаторе**

На подложку наносится гель  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  в этаноле. После нанесения катализатора подложка помещается в реактор, и проводится технологический процесс, в результате которого получается черный нагар, имеющий дендритную структуру. Дендритная структура обусловлена агрегацией никелевых мицелл при высыхании геля, на которых впоследствии вырастают нанотрубки. Золь-гель катализатор позволяет получить достаточно тонкие структуры порядка 10-30 нм (Рис. 1а) на подложке и порядка 1 нм в молекулярных ситах, а также существенно сократить время подачи исходной ПГС и уменьшить давление реагентов до минимально возможного в нашей установке. Это связано с малостью каталитических частиц и, как следствие, с малым количеством этанола, необходимого для насыщения их углеродом. Данный метод получения нанотрубок реализуется в диапазоне температур от 500 °С до 900 °С, и при этом не существует ярко выраженной зависимости диаметра нанотрубок от температуры. Нижний температурный предел обусловлен началом активной реакции пиролиза на катализаторе и активного растворения углерода в нём. Верхний температурный предел обусловлен началом активации платины как катализатора при росте нанотрубок, что не допустимо в связи с тем, что температура реакции измеряется платиновой термопарой.

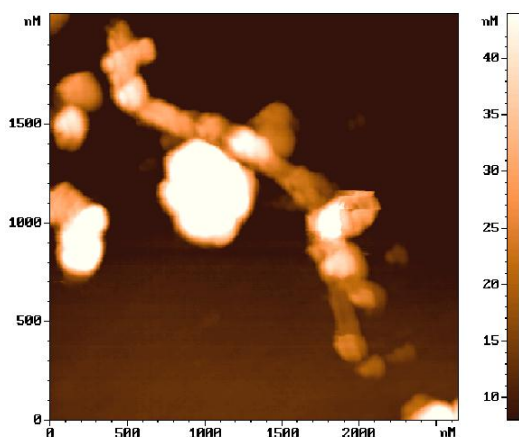
Зависимость минимального давления ПГС для получения углеродных нанотрубок показана в таблице.

**Таблица 1**

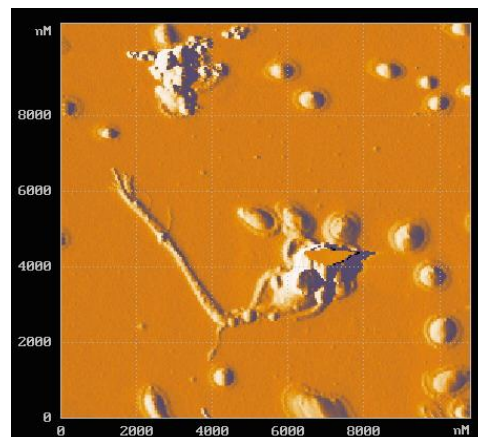
Зависимость минимального давления ПГС от температуры реакции

T, С	500	550	600	650	700	750	800	850	900
p, кПа	5	5	5	10	15	15	15	20	20

Такая зависимость обусловлена необходимостью поддержания восстановительной среды и связана с тем, что реакция диспропорционирования монооксида углерода (часть реакции (p-1) рассматриваемой в работе №1) начинает смещаться в обратную сторону.



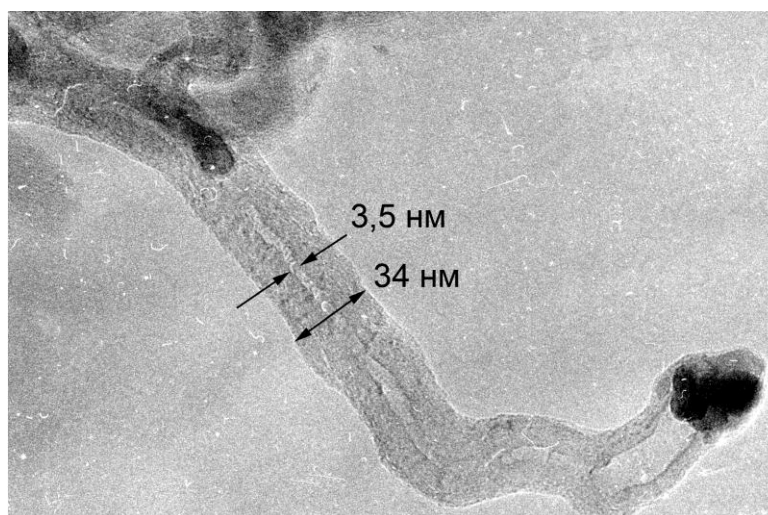
(a)



(б)

**Рис 1.** *a)* – АСМ-топография углеродного композита до очистки. *б)* – АСМ-топография пучка углеродных нанотрубок после очистки.

Нанотрубки, полученные на золь-гель катализаторе, исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оказалось, что диаметр таких нанотрубок изменяется в широких пределах. Нанотрубки содержат внутри себя интеркалянт, а на их конце расположена частица катализатора (Рис 2).



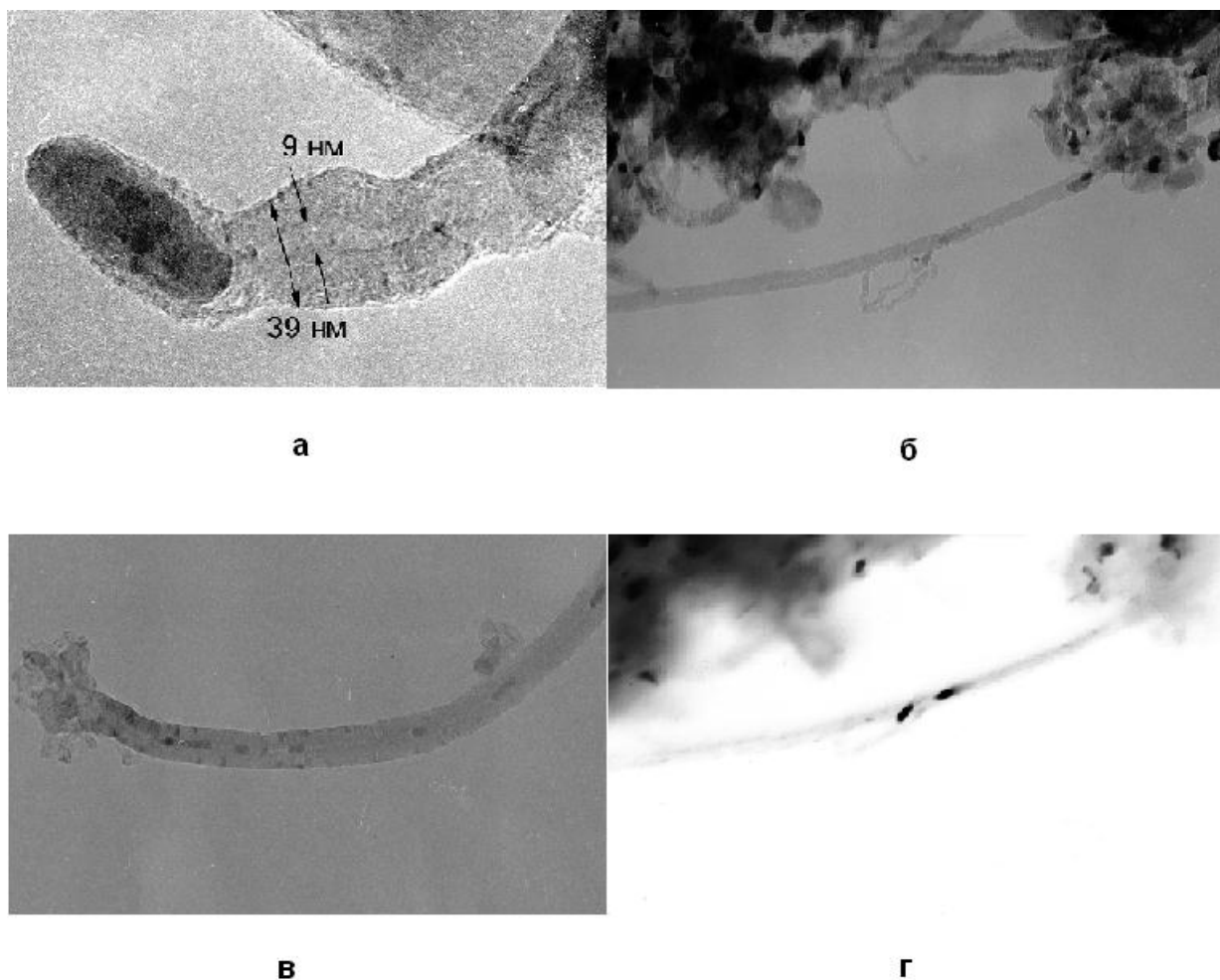
**Рис 2.** ПЭМ-изображение углеродной нанотрубки, полученной золь-гель методом.

### Рост нанотрубок на золь-гель катализаторе

При нагреве геля хлор вместе с аммиаком отгоняется из соединения. На поверхности остаются кластеры никеля и оксида никеля. За счёт поверхностной диффузии происходит перекластеризация катализатора. Начиная с определённой температуры, остаточный кислород в камере будет окислять катализатор, пассивируя его, кроме того, катализатор может образовывать химическое соединение с подложкой (например, силициды). В связи с окислением в процессе нагрева оптимальное давление углеродсодержащей парогазовой смеси увеличивается с увеличением температуры реакции.

Этанол, попадая в камеру, окисляется в остаточной или сопутствующей атмосфере до монооксида углерода, который, в свою очередь, разлагается на частице катализатора с образованием углерода. Образующийся углерод восстанавливает катализатор, а затем начинает адсорбироваться и растворяться в частицах до равновесного состояния системы «раствор углерода в катализаторе» – «квазижидкий адсорбат углерода». Частица катализатора, в которой растворяется углерод, плавает в капле собственного адсорбата углерода. При охлаждении, углерод растворенный в частице, начинает «выходить» из нее в адсорбат, а поскольку количество сорбционных мест, конечно, то углерод десорбируется с капли. Капля, двигаясь по поверхности, оставляет за собой десорбированный углерод в виде углеродной нанотрубки. Во время процесса десорбции частица катализатора может, как оставаться внутри нанотрубки, так и обнажиться в результате израсходования адсорбата на рост нанотрубки. Причем, в последнем случае, частица катализатора окислится в остаточной атмосфере и диспергируется (Рис 3в). При росте нанотрубки частица катализатора может вести себя по-разному, и именно это поведение будет определять структуру нанотрубок. Частица может совершать помимо поступательного движения ещё и вращательное, которое, при условии, что частица несферическая, будет влиять на структуру нанотрубки искажая её геометрию (Рис 3а). Во время движения от частицы катализатора могут отделяться фрагменты, которые, оставаясь внутри нанотрубки, не окисляются в атмосфере, даже в случае если конец нанотрубки не закрыт (Рис 3в). Необходимо отметить, что у подавляющего большинства нанотрубок диаметр концевой частицы и диаметр самой нанотрубки примерно совпадают. Этот факт позволяет утверждать, что диаметр нанотрубки определяется диаметром частицы, инициировавшей её рост.

В углеродной нанотрубке концевая частица находится в фазе  $Ni_3C$ , а интеркалированные частицы в полости в монокристаллической фазе  $Ni$ .



**Рис 3.** *а)* –нанотрубка, выросшая на несферической частице катализатора, *б)* - ПЭМ изображение нанотрубки с интеркалянтном внутри, *в)* -ПЭМ изображение нанотрубки на конце которой произошло разрушение частицы которое повлекло за собой рост более мелких нанотрубок, *г)* -ПЭМ изображение нанотрубки, представленной на рисунке 2б, в рефлексе никеля

Вышеописанная схема роста предполагает, что существуют два важных момента, предваряющих рост нанотрубок. Первое – это то, что при растворении и адсорбции углерода в частице свободная энергия системы «раствор углерода в катализаторе» – «квазижидкий адсорбат углерода» меньше свободной энергии аморфного углерода. Второй момент заключается в том, что при десорбции углерода из частицы свободная энергия системы «раствор углерода в катализаторе» – «квазижидкий адсорбат углерода» больше свободной энергии углеродной нанотрубки.

#### **Методические указания и техника безопасности**

Прежде чем приступить к работе на установке роста нанотрубок *CVDomna* следует изучить руководство пользования для прибора.

Прибор управляется напряжением 220В. Эксплуатацию установки роста нанотрубок *CVDotna* производить в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок потребителей напряжением до 220 В.

При работе с углеродными нанотрубками и золь-гель катализаторов соблюдать меры индивидуальной химической безопасности.

Избегать попадания химических реактивов, катализаторов и нанотрубного материала на кожу и слизистые. В случае попадания обильно промыть поражённый участок водой и проконсультироваться с врачом.

### **Задание**

**Задача 1.** Приготовьте одномолярный раствор семиводного дихлорида никеля в этаноле.

**Опыт 1.** Добавляйте по каплям аммиак в раствор дихлорида никеля, при этом следите за тем, чтобы количество добавленного насыщенного раствора аммиака в молярном соотношении было в шесть раз больше, чем дихлорида никеля в растворе. Наблюдайте происходящие превращения.

**Задача 2.** Приготовьте катализатор смешением раствора дихлорида никеля с аммиаком. Соотношение реагентов нужно выбрать таким, чтобы образовался золь с возможно небольшим количеством белой взвеси.

**Опыт 2.** Получите углеродные нанотрубки на золь-гель катализаторе.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие бывают коллоидные системы?
2. Какие существуют способы формирования коллоидных систем?
3. В чём состоит золь-гель метод?
4. В чём заключается процесс каталитического пиролиза?
5. Каким образом получают используемый в работе катализатор?
6. Опишите механизм роста углеродной нанотрубки из золь-гель катализаторе.
7. Назовите равновесные состояния, сопровождающие рост углеродных нанотрубок.
8. В каком температурном диапазоне могут получаться углеродные нанотрубки золь-гель катализатором? Чем это обусловлено?
9. Опишите и объясните зависимость давления подачи ПГС от температуры реакции.
10. Изложите факторы, приводящие к пассивации катализатора.
11. Опишите фазовое состояние и расположение никеля внутри нанотрубки.

## Лабораторная работа №12

### РОСТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ПРИГОТОВЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Объем учебных часов на проведение лабораторной работы — 4 часа*

#### Цели работы

- Изучение основ технологии электрохимической модификации поверхности и приобретение основных навыков работы с ней.
- Подготовка катализатора для роста нанотрубок электрохимическим методом.
- Изучение особенностей роста углеродных нанотрубок на объёмных катализаторах.

#### Информация для преподавателя

Приготовление катализатора и рост углеродных нанотрубок является электрохимическим процессом, требующим соблюдения норм проведения химических реакций с реактивами, а также техники безопасности при работе с электроустановками.

Работа состоит из двух частей, выполняемых на одном занятии. Первая часть работы заключается в приготовлении катализатора электрохимическим методом. Вторая часть работы заключается в росте углеродных нанотрубок по заданной программе.

Исходное состояние установки: реактор подключен к сети и включён, испаритель подключен к сети и включён, все вентили в установке закрыты.

Необходимое оборудование: установка роста углеродных нанотрубок, U-образная трубка, источник постоянного тока.

Необходимые материалы: две одинаковые пластины из нержавеющей стали, соединительные провода, источник постоянного тока, раствор перманганата калия, этанол.

#### Содержание работы и основные теоретические положения

- Метод электрохимического травления.
- Приготовление катализатора.
- Рост нанотрубок на подложке.



## Методы электрохимического травления

### Электролиз

Все основные процессы в электрохимической технологии основаны на законах электролиза. Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных реакций, приводящих к выделению вещества из среды, содержащей ионы, происходящих на поверхностях электродов под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. Среда, в которой происходит электролиз, называется электролитом – особой проводящей средой, носителем заряда в которой являются ионы.

Упорядоченное движение ионов в проводящих жидкостях происходит в электрическом поле, которое создается между электродами, соединёнными с полюсами источника постоянного электрического тока. Положительный электрод называется анодом, отрицательный – катодом. Положительные ионы - катионы, движутся к катоду, отрицательные ионы - анионы, движутся к аноду. На катоде ионы восстанавливаются, а на аноде – окисляются.

В 1832 году Фарадей установил, что масса  $M$  вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду  $Q$ , прошедшему через электролит:

$$M = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t ,$$

где  $t$  – время;  $I$  – сила тока,  $k$  – электрохимический эквивалент вещества.

Электрохимический эквивалент вещества  $k$  численно равен массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит единичного электрического заряда, и зависит от химической природы вещества.

Электрохимические эквиваленты различных веществ относятся как их *химические эквиваленты*. Химическим эквивалентом иона называется отношение молярной массы  $A$  иона к его валентности  $z$ . Поэтому электрохимический эквивалент

$$k = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{z}$$

где  $F$  — постоянная Фарадея.

### Электрохимическая обработка металлов

Электрохимическая обработка – это ряд методов, предназначенных для придания обрабатываемой металлической детали определенной формы, заданных размеров или свойств поверхностного слоя. Электрохимическая обработка осуществляется в электролизерах (электролитических ваннах, электрохимических ячейках специальных

станков, установок), где обрабатываемая деталь является либо анодом (анодная обработка), либо катодом (катодная обработка), либо тем и другим попеременно (например, при электролизе в переменном токе).

### **Гальванотехника**

Получение на проводящем материале слоёв металлов, выделяемых из растворов их солей под действием электрического тока, называется гальванотехникой. В гальванотехнике различают гальванопластику – получение толстых, порядка 1-10 мм слоёв, легко отделяющихся от основы; и гальваностегию – нанесение металлических покрытий толщиной менее 10 мкм. При прохождении тока через раствор положительные ионы металлов мигрируют в сторону катода и восстанавливаются на нём до нейтральных атомов, которые кристаллизуются на поверхности, покрывая её сплошным слоем. Катодом служит покрываемое изделие или основа, а анодом - металл, восстанавливающийся на катоде. Таким образом, анод является растворимым, и это является наиболее удобным способом поддержания электролита в нужной концентрации. При использовании нерастворимого анода в электролит приходится периодически добавлять расходуемый материал.

Гальванотехника используется для повышения коррозионной стойкости и износостойкости изделия, увеличения отражательной способности поверхности, электропроводности и магнитных свойств, а также декоративной отделки.

### **Электрохимическое травление**

Электрохимическое травление для очистки поверхности металлов от загрязнений (удаление с поверхности изделий различных окислов и продуктов коррозии) производят либо в растворах кислот, содержащих различные добавки (например, ингибитор коррозии), либо в щелочных растворах или расплавах при постоянном или переменном токе. Электрохимическое травление используют для осуществления электрохимического фрезерования с целью получения заданного «рисунка» на поверхности детали локальным анодным растворением металла. Места, которые не должны подвергаться растворению, покрывают слоем фоторезисторного материала. Таким образом, можно произвести обработку деталей типа печатных плат, перфорирование, травление в декоративных целях. Важная область использования электрохимического травления – развитие поверхности (увеличение удельной площади поверхности). Наиболее широкое применение имеет травление алюминиевой фольги в хлоридных растворах для электролитических конденсаторов. Этот процесс позволяет повысить удельную поверх-

ность в сотни раз и увеличить удельную емкость конденсаторов, а так же уменьшить их размеры.

Развитие поверхности методом электрохимического травления применяют для улучшения адгезии металла к стеклу или керамике в электронной технике, усиления сцепления покрытия с металлом при эмалировании металлических изделий и др. Анодным травлением снимают дефектные гальванические покрытия с деталей.

### **Электрохимическое полирование**

Электрохимическое полирование металлов заключается в преимущественном анодном растворении выступов на шероховатой поверхности и приводит к достижению низкой шероховатости или зеркального блеска поверхности (глянцевание). Выравнивание поверхности и ее глянцевание обусловлены двумя различными, но взаимосвязанными процессами:

1. Образованием на аноде относительного толстого вязкого слоя из продуктов растворения. Такой слой обуславливает выравнивание поверхности: на вершинах микровыступов поверхности он значительно тоньше, чем во впадинах, и сопротивление его во впадинах значительно выше, чем на выступах, поэтому плотность тока на поверхности дна впадин будет меньше, чем на выступах. Этим объясняется преимущественное растворение микровыступов и сглаживание поверхности.

2. Образованием и удалением тонкой оксидной пленки, которая толще во впадинах и тоньше на микровыступах поверхности анода. При их устранении понижается шероховатость поверхности вплоть до такой величины, что поверхность становится зеркальной. Электролит для полирования должен быть устойчив в процессе работы в широком интервале плотностей тока и температуры. Он не должен разъедать поверхность полируемого изделия.

К примеру, при электролитическом полировании меди, медных гальванических покрытий, латуни при анодной плотности тока 30 - 50 А/дм<sup>2</sup> и температуре электролита 20 - 40 °С в качестве электролита используют 74% раствор ортофосфорной кислоты, 6% – хромового ангидрида, 20% – воды. Продолжительность обработки составляет 1 – 3 мин.

### **Электрохимическое оксидирование**

Электрохимическое оксидирование имеет две основные разновидности: получение барьерных тонких пленок (толщиной до 1 мкм) и пористых толстых (до нескольких сотен мкм) анодных оксидных пленок. Барьерные пленки получают в растворах электролитов типа борной кислоты Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, не растворяющей оксиды, обычно в два этапа.

На первом этапе – в гальванических условиях; при этом напряжение увеличивается во времени, а толщина оксидной пленки пропорциональна количеству электричества. После достижения заданного напряжения режим изменяют на электростатический – ток снижается во времени, диэлектрические свойства оксидной пленки при этом повышаются.

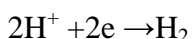
Одна из наиболее важных областей применения барьерных оксидных пленок – получение диэлектрического слоя электролитических конденсаторов. Пористые анодные оксидные пленки выращивают в агрессивных по отношению к оксиду электролитах, например в 15%-ной серной кислоте  $H_2SO_4$ , при постоянном напряжении. Такие пленки состоят из двух слоев: тонкого барьерного и значительно более толстого пористого. Они широко применяются в качестве декоративно-защитных покрытий.

### **Приготовление катализатора**

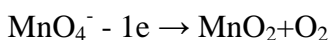
Катализатор, для роста углеродных нанотрубок, приготовленный электрохимическим методом, представляет собой подложку из нержавеющей стали, на поверхности которой имеется слой  $Fe_3O_4$  (железная окалина -  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) с включениями Fe и остатком Fe.

Для начала рассмотрим электрохимические превращения, происходящие на электродах из нержавеющей стали в электролите  $KMnO_4$ :

#### ***Катодная реакция:***



#### ***Анодная реакция:***

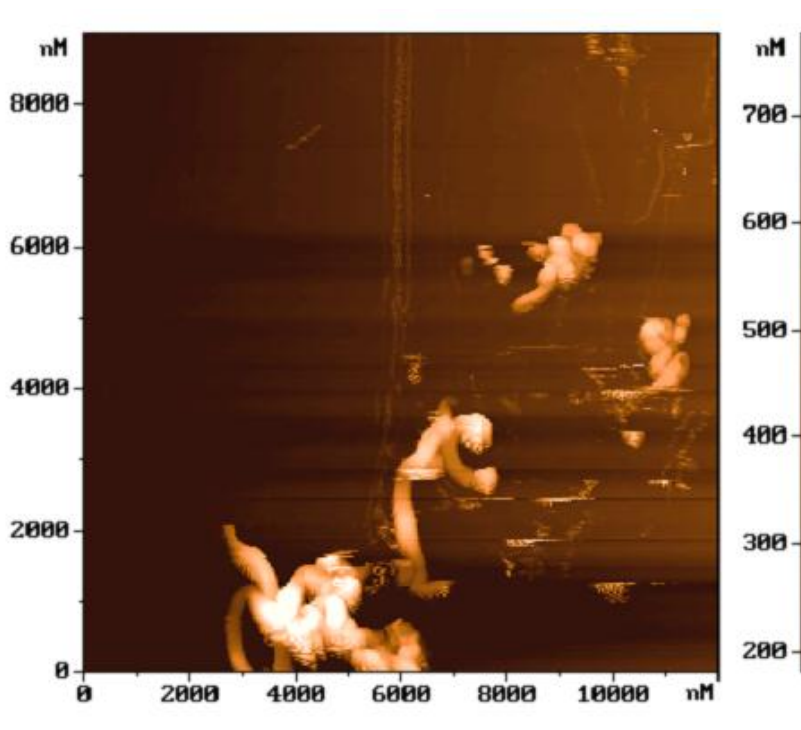


Кислород, образующийся на железном аноде, окисляет его по реакции:



Основные требования к исходным катодам и анодам – это, в первую очередь, гладкая подложка хотя бы без органических примесей. После технологического процесса пиролиза этанола на катализаторе получается углеродный композит, имеющий каркасную структуру. Данный композит содержит углеродные волокна, толщина которых зависит от температуры процесса их получения (рис 1). В таблице 1 приведены измеренные методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) диаметры волокон, полученных при различных температурах реакции. Давление в камере при реакции было порядка 20 кПа, температурный диапазон роста нановолокон на таком катализаторе  $T = 600 - 750$  °С. Следует отметить, что необработанная подложка из стали не является катализатором, равно как и листовый никель, в то время как мелкодисперсные порошки железа

и никеля являются хорошими катализаторами для роста нанотрубок. Это, разумеется, связано с высокой поверхностной энергией мелкодисперсных систем и напрямую указывает, что рост углеродных нанотрубок идёт по принципу гетерофазной нуклеации, т.е. происходит на поверхности наночастицы с такой поверхностной энергией, которая больше или равна энергии активации реакции перехода углерода в углеродную нанотрубку.



**Рис. 1.** Атомно-силовое изображение нановолокон полученных при температуре 600 °С

**Таблица 1**

Зависимость толщин нановолокон и нанотрубок от температуры реакции.

Температура реакции	T=600°C	T=650°C	T=700°C	T=750°C
Подложка из нержавеющей стали, окисленная в $KMnO_4$	250-300 нм	150-200 нм	100-150 нм	50-100 нм

### Рост углеродных нанотрубок

Спирт, попадая в камеру, разлагается с образованием углерода. Образовавшиеся при пиролизе этанола углерод и монооксид углерода восстанавливают железо из его оксида. Частицы железного катализатора адсорбируют и растворяют в себе углерод. Частица катализатора, в которой растворяется углерод, плавает в капле собственного адсорбата углерода. При охлаждении углерод, растворенный в частице, начинает «выходить» из нее в адсорбат, а поскольку количество сорбционных карманов конечно, то

углерод десорбируется с капли. В модели предполагается, что капля движется по подложке как капля воды на раскаленной поверхности, что и обуславливает образование нановолокна. Температурная зависимость определяется поверхностной диффузией капли катализатора, диаметр которой определяет диаметр нанотрубки. Высокая скорость капли при поверхностной диффузии диспергирует её на ряд более мелких капель, это и обуславливает рост более тонких нановолокон при более высокой температуре.

### **Методические указания и техника безопасности**

Прежде чем приступить к работе на установке роста нанотрубок *CVDomna* следует изучить руководство пользования для прибора. При необходимости, для более активного электролиза на маломощном источнике питания, в электролит можно добавить небольшое количество NaCl. Концентрация электролита определяется мощностью источника питания. Обычно используется 3%-ный раствор перманганата калия.

Прибор управляется напряжением 220В. Эксплуатацию установки роста нанотрубок *CVDomna* производить в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок потребителей напряжением до 220 В.

При работе с углеродными нанотрубками, растворами и катализаторами соблюдать меры индивидуальной химической безопасности. Работу с реактивами производить в перчатках.

Избегать попадания химических реактивов, катализаторов и нанотрубного материала на кожу и слизистые. В случае попадания обильно промыть поражённый участок водой и проконсультироваться с врачом.

## Задание

**Задача 1.** Приготовьте электролит для формирования катализатора. Сопротивление электролита должно быть таким, чтобы используемый источник питания пропускал через раствор ток в 1 А.

**Опыт 1.** Используя пластины из нержавеющей стали как электроды, проведите с ними электрохимическую реакцию при токе 1 А в течение 2–5 минут.

**Опыт 2.** Поместите оба электрода в реактор и, используя заданную программу, получите на них волокнистый углерод. Проанализируйте полученный результат.

### Контрольные вопросы

1. В чём заключается процесс электролиза?
2. В чём заключаются основные процессы электрохимической обработки металлов?
3. Какие электрохимические реакции проходят в процессе приготовления катализатора для роста углеродных нанотрубок?
4. Опишите технологию производства углеродных нанотрубок на катализаторах, приготовленных электрохимическим методом.
5. В каком температурном диапазоне могут получаться углеродные нанотрубки на катализаторе, приготовленном электрохимическим методом? Чем обусловлена зависимость толщин углеродных нанотрубок от температуры?
6. Каковы особенности роста нанотрубок на массивных катализаторах?

## Лабораторная работа №13

### МЕТОДЫ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Объем учебных часов на проведение лабораторной работы — 4 часа*

#### Цели и задачи работы

- Изучение методов качественного анализа нанотрубного материала.
- Приобретение навыков работы с нанотрубным материалом.
- Получение стабильного коллоидного раствора углеродных нанотрубок.

#### Информация для преподавателя

Приготовление катализатора и рост углеродных нанотрубок является химическим процессом, требующим соблюдения норм проведения химических реакций с реактивами.

Работа состоит из двух частей, выполняемых на одном занятии.

Первая часть работы заключается в очистке углеродных нанотрубок. Вторая часть работы заключается в получении стабильного раствора на основе очищенных углеродных нанотрубок.

Нанотрубный материал может быть получен и в текущей лабораторной работе в соответствии с работой №2, однако в таком случае время этой работы увеличивается до 6-8 часов. Рекомендуется готовить нанотрубный материал заранее преподавателем, либо самими студентами. Рекомендуемая масса материала не менее 1 г.

Студентам необходимо продемонстрировать качественную реакцию диметилглиоксима на ионы никеля.

Необходимое оборудование: Шприцы, пробирки, воронки, центрифуга, ультразвуковая ванна, весы.

Необходимые материалы: бромид цетилтриметиламмония (ЦеТАБ), концентрированная азотная кислота, бидистиллированная вода, нанотрубный материал, полученный по золь-гель технологии, диметилглиоксим (реактив Чугаева).

#### Содержание работы и основные теоретические положения

- Очистка углеродных нанотрубок
- Растворение углеродных нанотрубок
- Магнитная восприимчивость углеродного композита



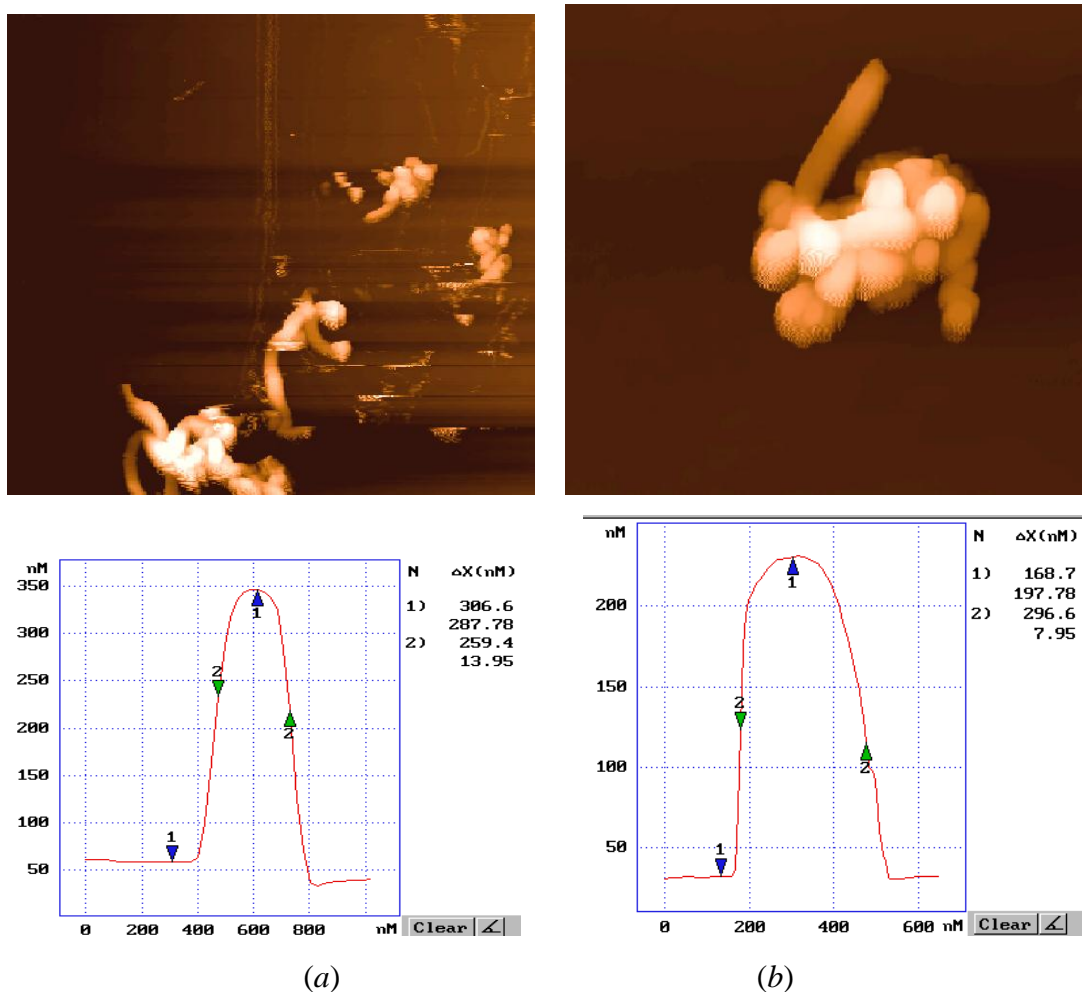
## Очистка углеродных нанотрубок

При получении углеродных нанотрубок образуются сопутствующие паразитные фазы углерода. Это обстоятельство, а также разнообразие размеров и форм нанотрубок, не позволяет рассматривать данный материал как вещество с определенными свойствами. По химическим свойствам углеродные нанотрубки не сильно отличаются от других форм углерода в углеродной саже, образующейся при получении углеродных нанотрубок. В связи с этим на сегодняшний день не существует никаких методов селективного растворения или экстракции углеродных нанотрубок из исходной углеродной сажи. Очистка углеродных нанотрубок производится окислением углеродной сажи. Методы очистки и обработки нанотрубок с помощью окислителей основан на том обстоятельстве, что реакционная способность протяженного графитового слоя, содержащего шестичленные графитовые кольца и составляющие поверхность нанотрубок, значительно меньше соответствующих характеристик для сфероидальной поверхности, содержащей также некоторое количество пятичленных колец. Однако окисление сажи всегда ведёт к раскрытию нанотрубок, их истончению, а также вносит дефекты в структуру боковых стенок. Таким образом, можно заключить, что очистка нанотрубок от паразитных углеродных форм ведет к уменьшению количества самих нанотрубок.

Окисление нанотрубок может быть проведено газообразными реагентами, водными растворами или расплавами. В растворах и расплавах процесс можно инициировать или активировать электрохимически, в газовой среде иногда используют электрический разряд или лазерное облучение. Следует иметь в виду, что нанотрубки, полученные разными методами, могут вести себя как при окислении, так и в других химических реакциях, по-разному. Например, в электрической дуге получают материал, плотность которого иногда на порядок превышает плотность материала, образующегося при лазерно-термическом синтезе.

В качестве газообразных окислителей обычно применяют воздух (Рис 1), кислород,  $\text{CO}_2$  и кислородную плазму. Газообразные окислители очищают нанотрубки при температурах 300-600 °С в зависимости от количества и типа окислителя. Термоокислительная очистка углеродных нанотрубок практически не ведет к их потере, кроме того, при высоких температурах и малом количестве окислителя отжиг приводит к частичному залечиванию дефектов боковых стенок нанотрубок. Расчеты показывают, что кислородное «обрамление» стабилизирует край раскрытой нанотрубки. Однако по мере увеличения радиуса нанотрубки теплота десорбции молекул  $\text{CO}_2$ , меняет знак: процесс из эндотермического превращается в экзотермический. Следовательно, нанотрубки от-

носительно большого диаметра имеют повышенную склонность к образованию «шапочек». Увеличение температуры также способствует образованию закрытых нанотрубок. Расчетами подтверждена значительная разница в энергии окисления «шапочек» и боковых поверхностей нанотрубки.

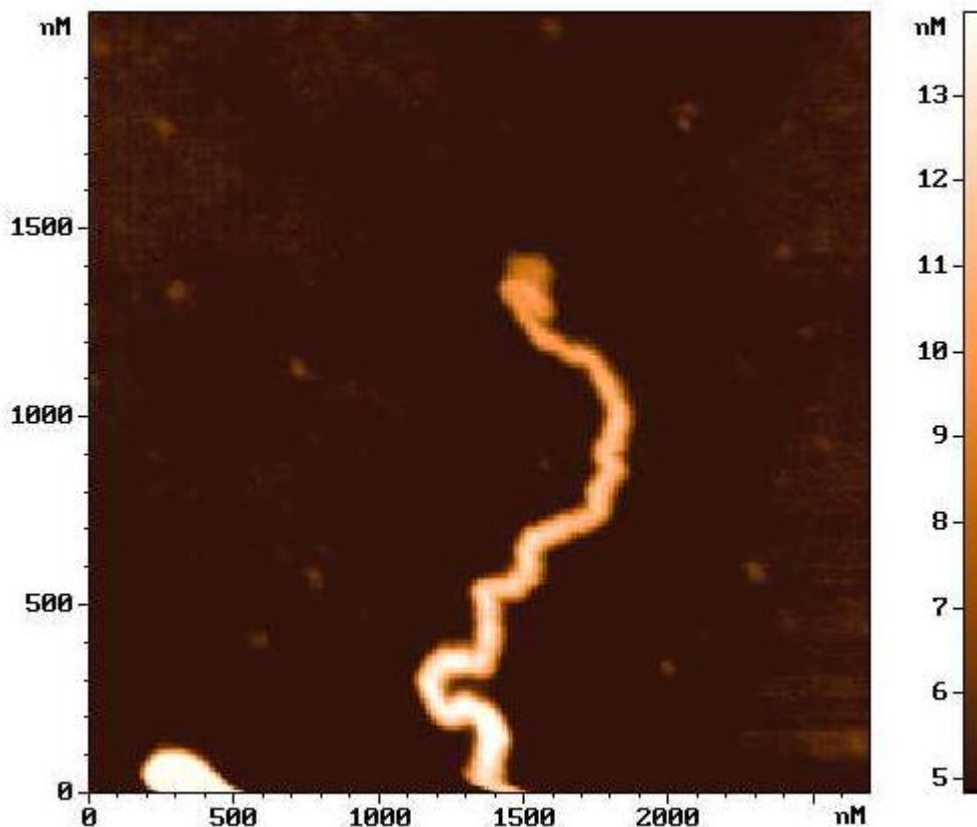


**Рис 1.** Атомно-силовая съемка многостенных нанотрубок (а) - до отжига (б) – после отжига 500 °С

В качестве жидкофазных окислителей обычно применяют водные растворы  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $OsO_4$ , и разнообразных смесей. Добиться высокого выхода раскрытых нанотрубок можно при длительном кипячении нанотрубок с обратным холодильником в  $HNO_3$ . Раскрытие может происходить в концентрированной соляной кислоте. Сравнительно высокий выход раскрытых очищенных нанотрубок (полученных пиролизическим методом) был достигнут с помощью раствора  $KMnO_4$  в  $H_2SO_4$  или  $H_2SO_4$ - $HNO_3$ .

Механизм взаимодействия различных окислителей с нанотрубками не установлен. Известно, что слои нанотрубок с различным хиральным углом окисляются с разной скоростью. Также известно, что кислотная очистка углеродных нанотрубок ведёт к образова-

нию большого количества дефектов в её структуре (Рис 2), что в свою очередь может быть полезно для прививки на места дефектов различных функциональных групп.



**Рис 2.** Углеродная нанотрубка после очистки в азотной кислоте

### **Растворение углеродных нанотрубок**

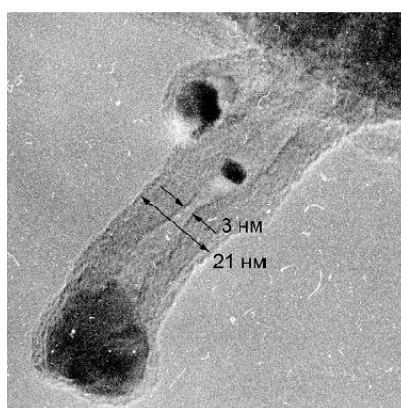
Углеродные нанотрубки в жидкостях могут быть получены как в виде коллоидных дисперсий, так и молекулярного раствора. Коллоидные дисперсии могут быть получены практически в любой жидкости с помощью ультразвука. Чаще всего для получения такого рода коллоидов используют либо пропанол-2, либо дихлорэтан. Если жидкость, в которой растворяют нанотрубки, очень вязкая, то необходимо найти второй растворитель, который должен уменьшать вязкость первого и растворить в нём нанотрубки, после чего смешать его коллоид с первым растворителем. После такого смешения второй растворитель обычно удаляется.

Для получения стабильных растворов нанотрубок к ним обычно прививают функциональные группы или растворяют в поверхностно-активных веществах. При прививке функциональных групп между ними и растворителями образуются водородные, ионные, или координационные связи, что и приводит к образованию стабильного раствора нанотрубок.

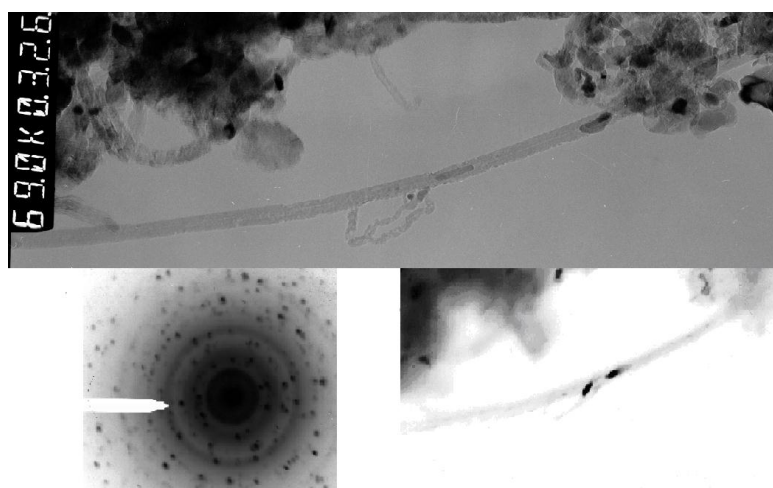
Механизм растворения углеродных нанотрубок в простейшем представлении определяется гидрофобными силами связи между гидрофобным хвостом молекулы поверхностно-активного вещества и поверхностью трубки. При этом гидрофильные концы молекул формируют внешнюю компактную цилиндрическую оболочку мицеллы, обеспечивая её растворение в воде.

### Магнитная восприимчивость углеродного композита

Получаемый нашим методом композит имеет магнитную активность. Этот факт обусловлен наличием ферромагнитного интеркалянта внутри полости нанотрубок, который является монокристаллическим (Рис 2.15б) на что указывает изображение, полученное из одного рефлекса никеля.



*a*



*б*

**Рис 3.** *a*) –нанотрубка, выросшая на золь-гель катализаторе, *б*) –коллаж из светлорольного ПЭМ изображения нанотрубки, её же негатива темнорольного изображения и электронограммы с указанием зажжённого рефлекса.

В углеродной нанотрубке концевая частица находится в фазе  $Ni_3C$ , а интеркалированные частицы в полости в монокристаллической фазе  $Ni$ . Частицы в полости нанотрубки являются однодоменными с линиями намагниченности, направленными вдоль нанотрубки.

Как правило, сажа, в отличие от нанотрубок, не содержит интеркалированного катализатора в себе – этот факт можно использовать для очистки углеродных нанотрубок от сажи. Для магнитной очистки необходимо диспергировать нанотрубный материал и добавить немного азотной кислоты, которая будет реагировать с неинтеркалированным металлом, а нанотрубки с интеркалянтом осадить с помощью магнитного поля. Такой метод позволяет с высокой степенью селективности извлекать нанотрубки из исходного материала.

### **Методические указания и техника безопасности**

Прежде чем приступить к работе на установке роста нанотрубок *CVDomna* следует изучить руководство пользования для прибора.

Навеска ЦеТАБ делается для получения водного раствора 0,1% по массе. Рекомендуется растворить 1 г ЦеТАБ на 1 л воды.

Работу с азотной кислотой производить строго под вытяжкой.

Прибор управляется напряжением 220В. Эксплуатацию установки роста нанотрубок *CVDomna* производить в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок потребителей напряжением до 220 В.

При работе с углеродными нанотрубками, растворами и катализаторами соблюдать меры индивидуальной химической безопасности. Работу с реактивами производить в перчатках.

Избегать попадания химических реактивов, катализаторов и нанотрубного материала на кожу и слизистые. В случае попадания обильно промыть поражённый участок водой и проконсультироваться с врачом.

## Задание

**Задание 1.** Приготовьте диспергационным методом взвесь углеродных нанотрубок в пропаноле-2.

**Задание 2.** Приготовьте водный 0,1% раствор ЦеТАБ.

**Опыт 1.** Скоагулируйте магнитом нанотрубную дисперсию.

**Опыт 2.** Подогревая готовую дисперсию углеродных нанотрубок, добавляйте по каплям азотную кислоту до появления активной реакции. После прохождения реакции удалите растворитель и проведите его качественный анализ на ионы никеля.

**Опыт 3.** Смешайте остаток материала после действия азотной кислоты с раствором ПАВ. Подвергните смесь ультразвуку в течение 15 минут и центрифугированию. Проанализируйте результат.

## Контрольные вопросы

1. Перечислите газообразные смеси для очистки углеродных нанотрубок.
2. Какова технология очистки углеродных нанотрубок газообразными смесями?
3. Перечислите жидкости для очистки углеродных нанотрубок.
4. Какова технология очистки углеродных нанотрубок жидкостями?
5. Какие методы растворения углеродных нанотрубок существуют. Каков механизм растворения углеродных нанотрубок в поверхностно-активных веществах?
6. На чём основан способ магнитного извлечения углеродных нанотрубок?

## Лабораторная работа №14

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Объем учебных часов на проведение лабораторной работы — 4 часа*

#### Цели работы

- Получение полимерных композитов на основе углеродных нанотрубок.
- Приобретение основных навыков в компаундировании материалов.
- Изучение свойств композитов на основе углеродных нанотрубок.

#### Информация для преподавателя

Приготовление композитов является химическим процессом, требующим соблюдения норм проведения химических реакций с реактивами.

Работа заключается в получении трех типов композитов на основе нанотрубного материала заранее полученного в установке CVDomna и выполняется на одном занятии.

Необходимое оборудование: ультразвуковая ванночка, пробирки, штатив, стаканчики для взвешивания, шприц, весы, ёмкость для растворения, воронка, сушильный шкаф, омметр

Необходимые материалы: нанотрубный материал, медная проволока, раствор альбумина, стирол, алюминиевая фольга, перекись бензоила, эпоксидная смола и отвердитель к ней.

#### Содержание работы и основные теоретические положения

- Приготовление полимерных композитов.
- Свойства полимерных композитов.
- Поведение углеродных нанотрубок в матрице полимера.

## Приготовление полимерных композитов

Приготовление полимерных композитов может происходить на основе двух принципов: растворение нанотрубок в матрице полимера и ковалентное встраивание нанотрубки в молекулы полимера.

Растворение нанотрубок в матрице полимера можно осуществлять тремя способами.

Первым по простоте способом является диспергирование нанотрубок в растворителе полимера. После этого диспергирования, в коллоиде растворяется сам полимер. Затем растворитель отгоняется таким образом, чтобы не происходила коагуляция нанотрубок, для этого, в том числе, при испарении не должны появляться пузыри в жидкости. Обычно растворитель испаряют естественным методом в работающей ультразвуковой ванночке с тёплой водой, под вытяжкой либо в водяной бане. После отгонки большей части растворителя, оставшуюся смесь можно вакуумировать для отгонки оставшегося растворителя. К недостаткам описанного способа можно отнести неполное удаление растворителя и нарушение исходной структуры полимера.

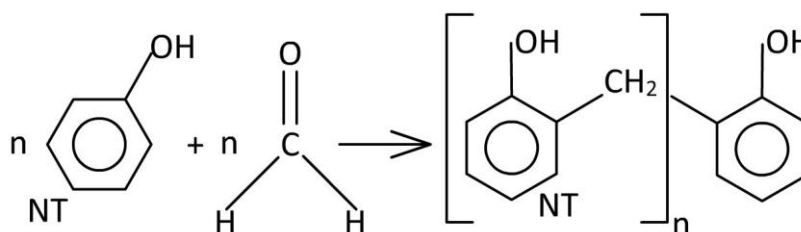
Вторым способом является диспергирование нанотрубок в самом полимере. Этот метод применим лишь к полимерам с низкой вязкостью либо растворам полимеров, что возвращает нас к вышеописанному способу. Диспергирование нанотрубок в полимере осуществляется ультразвуком, после чего, если требуется отверждение полимера, он отверждается, либо отгоняется растворитель. Особого внимания заслуживают нанокompозиты, полимерной матрицей которых являются белки, так как они имеют огромное значение для медицины в роли лазерного припоя и частичного протезирования. Для отверждения смесей растворов белков и нанотрубок, можно, помимо осушения раствора, проводить ещё денатурацию самих белков. Денатурация белков приводит к образованию рыхлой пасты, в противоположность мягкому испарению, когда образуется стеклообразный материал.

Для полимеров, отверждаемых специальным веществом – отвердителем имеет место свой, особый способ. В таком методе углеродные нанотрубки диспергируются именно в отвердителе, а затем дисперсия смешивается с отверждаемым полимером, для лучшей однородности распределения углеродных нанотрубок слегка подогретым до температуры чуть выше температуры размягчения. Главная сложность этого метода – быстрое и однородное распределение отвердителя по полимеру. Однородное распределение отвердителя по полимеру осложняется процессом отверждения полимера, следствием которого является меньшая скорость диффузии смеси нанотрубок с отвердите-

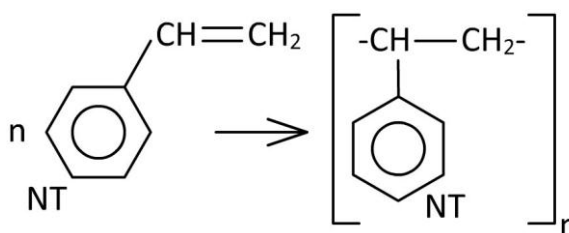


лем, что это ведёт к неоднородному распределению нанотрубок в полимере и, следовательно, к неоднородному распределению свойств самого полимера по объёму. Однако данный способ чрезвычайно важен для присадки нанотрубок к вязким полимерам, когда контакт полимера с растворителем нежелателен.

Ковалентное встраивание нанотрубки в полимер является очень многообещающим методом упрочнения полимеров, поскольку частью молекулы полимера является структура, имеющая прочность порядка 45 ГПа на разрыв. В таком случае полимер получают реакцией поликонденсации функционализированных нанотрубок со связующим веществом. Примером такой реакции может служить реакция поликонденсации нанотрубок, функционализированных фенолом с формальдегидом.



В результате этой реакции получается фенолформальдегидная смола на основе углеродных нанотрубок. Аналогичным способом проходит реакция полимеризации стирола, где нанотрубки имеют на своих дефектах стироловые функциональные группы и встраиваются в полимер, увеличивая его прочность.



### Свойства полимерных композитов

В последнее время как наполнитель композитов часто используются углеродные нанотрубки. Они считаются идеальным армирующим материалом для полимеров, но для промышленного производства технология еще не готова, хотя для обеспечения равномерности распределения трубок в полимерной матрице подобраны поверхностно-активные вещества, предотвращающие образование агломератов.

Для получения полностью органических композитов полусопряженные органические полимеры смешивались с УНТ. При увеличении концентрации нанотрубок проводимость полученных композитов возрастала на 10 порядков, что свидетельствует об их перколяционном поведении.

Установлено, что добавка 1% нанотрубки по массе к полистиролу повышает соответственно модуль упругости и предел прочности материала на 36-42% и 25%.

Исследована также возможность образования химических межфазных связей в композитах на основе полиэтилена и УНТ с помощью квантовомеханического анализа. Полиэтиленовые цепи представлены алкильными сегментами, УНТ моделировали сегментами с Н-атомами, присоединенными к колеблющимся, связанным по периметру углеродным атомам. Найдено, что ковалентное связывание между алкильными радикалами и нанотрубками является предпочтительным и что трубки меньшего диаметра имеют более прочные связи.

Композиционные материалы на основе полипропилена, армированные различным количеством одностенных углеродных нанотрубок, были исследованы дифференциальной сканирующей калориметрией и рамановской спектроскопией для получения данных о взаимодействии нанотрубок с матрицей, а также данных о кинетике кристаллизации полипропилена, макроструктуре и расположении нанотрубок в композиционных материалах. Установлено, что нанотрубки являются центрами кристаллизации в полипропилене, которая нелинейно зависит от содержания нанотрубок. По данным рамановской спектроскопии кинетика затвердевания пленок композиционных материалов влияет на расстояние между скоплениями нанотрубок.

Углеродные нанотрубки в полимерных матрицах оказывают большое влияние и на электропроводность, вязкость при сдвиге и другие транспортные свойства, являясь гибридами наполнителей и наноразмерных добавок и давая возможность получения "интеллектуальных" материалов, например чувствительных к давлению выключателей. Определено влияние одно- и многостенных углеродных нанотрубок на свойства полимерных материалов, в частности полипропилена.

### **Поведение углеродных нанотрубок в матрице полимера**

Присадка углеродных нанотрубок в полимер влияет на свойства этого полимера. Больше влияние оказывается на электропроводность, теплопроводность, вязкость, прочность полимера.

Изменение **прочности** полимера обусловлено встройкой углеродных нанотрубок в матрицу полимера. Чем прочнее связь нанотрубки с полимерной матрицей, тем прочнее сам материал. Наиболее полная передача прочности нанотрубок материалу происходит, когда нанотрубка является частью полимерной молекулы. **Вязкость** полимера при компаундировании его нанотрубками может как уменьшаться, так и увеличиваться. Увеличение вязкости определяется прочностью связи нанотрубки с полимерной

матрицей. Уменьшение вязкости определяется количеством остаточного растворителя. Совокупность этих двух аспектов определяет изменение вязкости полимера. Изменение **теплопроводности** обусловлено увеличением её электронной составляющей с добавлением углеродных нанотрубок. Теплопроводность полимера при добавлении нанотрубок увеличивается. Весьма интересен механизм изменения электропроводности, которая увеличивается с пропорционально количеству добавляемых нанотрубок. **Проводимость** между нанотрубками либо туннельная, либо она проходит по механизму мультиплетных прыжков по примесным центрам. Проводимость композита зависит от фрактальной размерности субструктуры нанотрубок. Фрактальная размерность субструктуры нанотрубок в полимере может быть изменена добавкой частиц (или опять же нанотрубок) другого распределения по размерам. Проводимость в зависимости от концентрации нанотрубок в полимере изменяется скачками. Первый скачок всегда обусловлен появлением между нанотрубками туннельной либо мультиплетной проводимости. Второй скачок проводимости обусловлен касанием углеродных нанотрубок между собой. Скачкообразное изменение проводимости может продолжаться и дальше – это будет являться изменением фрактальной субструктуры нанотрубок в матрице полимера.

### **Методические указания и техника безопасности**

На каждый из полимеров нанотрубного материала требуется порядка 1% по массе. Тип белка альбумина (бычий, человеческий, и.т.п.) значения не имеет, как и его концентрация, однако масса нанотрубок должна рассчитываться на массу чистого альбумина. Доля нанотрубок рассчитывается на массу эпоксида без отвердителя. В качестве сушильного шкафа можно использовать установку CVDomna.

Прибор управляется напряжением 220В. Эксплуатацию установки роста нанотрубок CVDomna производить в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок потребителей напряжением до 220 В.

При работе с углеродными нанотрубками и другими реактивами соблюдать меры индивидуальной химической безопасности. Работу с реактивами производить в перчатках.

Избегать попадания химических реактивов, катализаторов и нанотрубного материала на кожу и слизистые. В случае попадания обильно промыть поражённый участок водой и проконсультироваться с врачом.

## Задание

### Опыт 1. Получение композита на основе альбумина.

- 1.1. Рассчитайте и приготовьте навеску нанотрубного материала для получения 1% массовой доли нанотрубок в альбумине.
- 1.2. Поместите в пробирку нанотрубный материал и залейте туда же раствор альбумина.
- 1.3. Диспергируйте ультразвуком нанотрубный материал в растворе альбумина.
- 1.4. Разделите смесь на две части.
- 1.5. Одну часть высушите в сушильном шкафу при температуре менее 40 °С.
- 1.6. Вторую часть высушите при температуре 100 °С.
- 1.7. Отметьте разницу в макроструктуре композитов.

### Опыт 2. Получение композита на основе эпоксиды

- 2.1. Рассчитайте и приготовьте навеску нанотрубного материала для получения 1% массовой доли нанотрубок в эпоксиде.
- 2.2. Поместите в пробирку нанотрубный материал и залейте туда же отвердитель.
- 2.3. Диспергируйте ультразвуком нанотрубный материал в отвердителе эпоксиды.
- 2.4. Поместите неотверждённый эпоксид в стаканчик для взвешивания.
- 2.5. Подогрейте неотверждённый эпоксид до температуры 60 °С.
- 2.6. Влейте отвердитель, с диспергированными в нём нанотрубками, в эпоксид.
- 2.7. Поместите полученную смесь в ультразвуковую ванночку.
- 2.8. Помешивайте смесь медной проволокой для большей однородности смеси.
- 2.9. До затвердевания согните медную проволоку, так чтобы в эпоксиде оказался её второй конец, не соприкасаясь с первым.
- 2.10. После затвердевания перекусите медную проволоку.
- 2.11. Измерьте сопротивление отвердевшего композита.

### **Опыт 3.** Получение композита на основе полистирола.

- 3.1. Рассчитайте и приготовьте навеску нанотрубного материала для получения 1% массовой доли нанотрубок в стироле.
- 3.2. Поместите в пробирку нанотрубный материал и залейте туда же стирол.
- 3.3. Диспергируйте ультразвуком полученную смесь
- 3.4. Добавьте в смесь 0,2 % по массе перекиси бензоила.
- 3.5. Перелейте полученную смесь на алюминиевую фольгу и накройте её сверху фольгой.
- 3.6. Подогрейте смесь в сушильном шкафу до 90 °С.
- 3.7. Медленно поднимайте температуру до 120 °С.
- 3.8. Извлеките полученный полимер и остудите его.
- 3.9. Измерьте сопротивление полученного композита.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие существуют способы компаундирования полимеров нанотрубками?
2. Какова структурная роль углеродных нанотрубок в полимерах?
3. В каких областях применимы полимерные композиты на основе углеродных нанотрубок.
4. Что обуславливает изменение электропроводности полимеров при добавлении углеродных нанотрубок?
5. Что обуславливает изменение теплопроводности полимеров при добавлении углеродных нанотрубок?
6. Что обуславливает изменение вязкости полимеров при добавлении углеродных нанотрубок?
7. Что обуславливает изменение прочности полимеров при добавлении углеродных нанотрубок?

**Лабораторная работа №15**  
**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗОЛЕЙ РАСПЫЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ В**  
**ИСКРОВОМ РАЗРЯДЕ (МЕТОД СВЕДБЕРГА)**

*Объем учебных часов на проведение лабораторной работы —4 часа*

**Цели работы**

- Получение золя металла.
- Приобретение знаний об основных закономерностях электрического разряда в жидкостях
- Определение размеров частиц в металлическом нанозоле.

**Информация для преподавателя**

Приготовление нанозолей металлов является физико-химическим процессом, требующим соблюдения норм проведения химических реакций с реактивами физико-химическими приборами.

Работа заключается в получении нанозолей меди методом Сведберга путем распыления металлов в жидкости с помощью искровых разрядов.

Необходимое оборудование: источник переменного тока; килоамперметр; реостат; два титановых электрода; порошок диспергируемого металла; фторопластовая ванночка для раствора с прозрачной крышкой.

**Содержание работы и основные теоретические положения**

- Методы получения дисперсных систем
- Электрический разряд в жидкости и условия его существования.
- Метод Сведберга

## Методы получения дисперсных систем

Известны два способа получения дисперсных систем. В одном из них тонко измельчают (диспергируют) твердые и жидкие вещества в соответствующей дисперсионной среде, в другом вызывают образование частиц дисперсионной фазы из отдельных молекул или ионов.

Методы получения дисперсных систем измельчением более крупных частиц называют **диспергационными**. Методы, основанные на образовании частиц в результате кристаллизации или конденсации, называют **конденсационными**.

Группу диспергационных методов объединяют прежде всего механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит за счет внешней механической работы над системой. В результате твердые тела раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, причем характерно это не только для лабораторных или промышленных условий, но и для процессов диспергирования, происходящих в природе (результат дробления и истирания твердых пород под действием сил прибоев, приливо-отливные явления, процессы выветривания и выщелачивания и т.д.).

В лабораторных и промышленных условиях рассматриваемые процессы проводят в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции. Наиболее распространены **шаровые мельницы**. Это полые вращающиеся цилиндры, в которые загружают измельчаемый материал и стальные или керамические шары. При вращении цилиндра шары перекатываются, истирая измельчаемый материал. Измельчение может происходить и в результате ударов шаров. В шаровых мельницах получают системы, размеры частиц которых находятся в довольно широких пределах. Полый цилиндр с шарами можно приводить в круговое колебательное движение, что способствует интенсивному дроблению загруженного материала под действием сложного движения измельчающих тел. Такое устройство называется **вибрационной мельницей**.

Более тонкого диспергирования добиваются в **коллоидных мельницах** различных конструкций, принцип действия которых основан на развитии разрывающих усилий в суспензии или эмульсии под действием центробежной силы в узком зазоре между вращающимся с большой скоростью ротором и неподвижной частью устройства – статором. Взвешенные крупные частицы испытывают при этом значительное разрывающее усилие и таким образом диспергируются.

Высокой дисперсности можно достичь **ультразвуковым диспергированием**. Диспергирующее действие ультразвука связано с кавитацией – образованием и захло-

пыванием полостей в жидкости. Захлопывание полостей сопровождается появлением кавитационных ударных волн, которые и разрушают материал. Экспериментально установлено, что дисперсность находится в прямой зависимости от частоты ультразвуковых колебаний. Особенно эффективно ультразвуковое диспергирование, если материал предварительно подвергнут тонкому измельчению. Эмульсии, полученные ультразвуковым методом, отличаются однородностью размеров частиц дисперсной фазы.

В основе конденсационных методов лежат процессы возникновения новой фазы путем соединения молекул, ионов или атомов в гомогенной среде. Эти методы можно подразделить на физические и химические.

**Физическая конденсация.** Важнейшие физические методы получения дисперсных систем – **конденсация из паров и замена растворителя.** Наиболее наглядным примером конденсации из паров является образование тумана. При изменении параметров системы, в частности при понижении температуры, давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью (или над твердым телом) и в газовой фазе возникает новая жидкая (твердая) фаза. В результате система становится гетерогенной – начинает образовываться туман (дым). Таким путем получают, например, маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров  $P_2O_5$ ,  $ZnO$  и других веществ. Лиозоли получают в процессе совместной конденсации паров веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду на охлажденной поверхности.

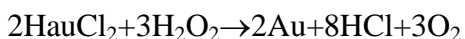
Широко применяют метод замены растворителя, основанный, как и предыдущий, на таком изменении параметров системы, при котором химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится выше равновесного и тенденция к переходу в равновесное состояние приводит к образованию новой фазы. В отличие от метода конденсации паров (изменение температуры), в методе замены растворителя изменяют состав среды. Так, если насыщенный молекулярный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объем воды, то полученный раствор в спирто-водной смеси оказывается уже пересыщенным. Пересыщение приведет к агрегированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсной.

Методом замены растворителя получают золи серы, фосфора, мышьяка, канифоли, ацетилцеллюлозы и многих органических веществ, вливая спиртовые или ацетоновые растворы этих веществ в воду.

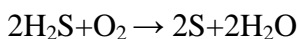
**Химическая конденсация.** Эти методы также основаны на конденсационном выделении новой фазы из пересыщенного раствора. Однако в отличие от физических методов, вещество, образующее дисперсную фазу, появляется в результате химической



реакции. Таким образом, любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы. Это может быть, например, реакция получения золя золота восстановлением золотохлористоводородной кислоты (метод Зигмонди) :



или процесс является образованием золя серы в гидротермальных водах, с окислителями (сернистым газом или кислородом):



Другим примером может служить процесс окисления и гидролиза гидрокарбоната железа:



Получающийся золь гидроокиси железа сообщает красно-коричневую окраску природным водам и является источником ржаво-бурых зон отложений в нижних слоях почвы. Широкое распространение в природе и важное значение в технике имеет образование гидрозолей в процессах гидролиза солей. Процессы гидролиза солей применяют для очистки сточных вод (гидроксид алюминия, получаемый гидролизом сульфата алюминия). Высокая удельная поверхность образующихся при гидролизе коллоидных гидроксидов позволяет эффективно адсорбировать примеси – молекулы ПАВ и ионы тяжелых металлов.

Для конденсационного получения золей необходимо, чтобы концентрация вещества в растворе превышала растворимость, т.е. раствор должен быть пересыщенным. Эти условия являются общими как для образования высокодисперсного золя, так и обычного осадка твердой фазы. Однако, в первом случае требуется соблюдение особых условий, которые, заключается в одновременности возникновения огромного числа зародышей дисперсной фазы. Под зародышем следует понимать **минимальное** скопление новой фазы, находящееся в равновесии с окружающей средой. Для получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей была намного больше, чем скорость роста кристаллов. Практически это достигается путем вливания концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого при сильном перемешивании.

Золи образуются легче, если в процессе их получения в растворы вводят специальные соединения, называемые защитными веществами, или стабилизаторами. В качестве защитных веществ при получении гидрозолей применяют мыла, белки и другие соединения. Стабилизаторы используют и при получении органозолов.

Возрастающая потребность миниатюризации и совершенствования технологических процессов на протяжении последних лет привела к необходимости получения и изучения свойств металлических наночастиц. Благодаря редкому сочетанию ценных качеств, таких как высокоразвитая поверхность, наличие интенсивных полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра, высокой антибактериальной активности и многим другим, они являются превосходным материалом для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения. Получение органо-золей металлов с помощью электрического разряда впервые предложено Бредигом и Сведбергом. Этот метод получил название электроконденсационного. С его помощью получены наночастицы металлов из исходного порошка с размером частиц 30...100 мкм при помощи электрического разряда в жидкости, при котором имеется контакт электродов, на которые подаётся напряжение (синусоидальное или импульсное) с частицами исходного порошка. При таком подходе конверсия грубодисперсного металла в высокодисперсное состояние не превышает 3...5%.

Конструкции устройств для осуществления электрического разряда в жидкости весьма многообразны. Разряд может зажигаться между двумя цилиндрическими электродами, электроды могут иметь вид плоских дисков, на поверхности одного из них, для облегчения зажигания разряда, находится множество иголок, расположенных по спирали. Во всех этих устройствах жидкость приводится в движение. Так, в первом случае один из цилиндрических электродов мог осциллировать вдоль оси и вращаться вокруг нее. Во втором вращался диск, к которому были прикреплены иголки,

Имеется ряд факторов, благодаря действию которых разряды в движущейся жидкости являются предпочтительными, в особенности для получения наночастиц. Движение жидкости выносит наночастицы из зоны разряда, где температура жидкости повышена, что замедляет их рост. Показано, что снижение температуры всего на 20 К приводит к уменьшению среднего размера наночастиц втрое с 220 до 70 нм. Столь сильное влияние вариаций температуры объясняется существованием потенциального барьера на поверхности наночастицы, который надо преодолеть атомам распыляемого вещества, чтобы осесть на её поверхности. Лишь наиболее энергичные атомы из «хвоста» максвелловского распределения по энергиям могут преодолеть данный барьер. Естественно, что их число резко (экспоненциально) падает с уменьшением температуры.

Для зажигания разряда в жидкости существенно, что в неоднородных нестационарных течениях повышается вероятность возникновения пузырьков. Действительно, в

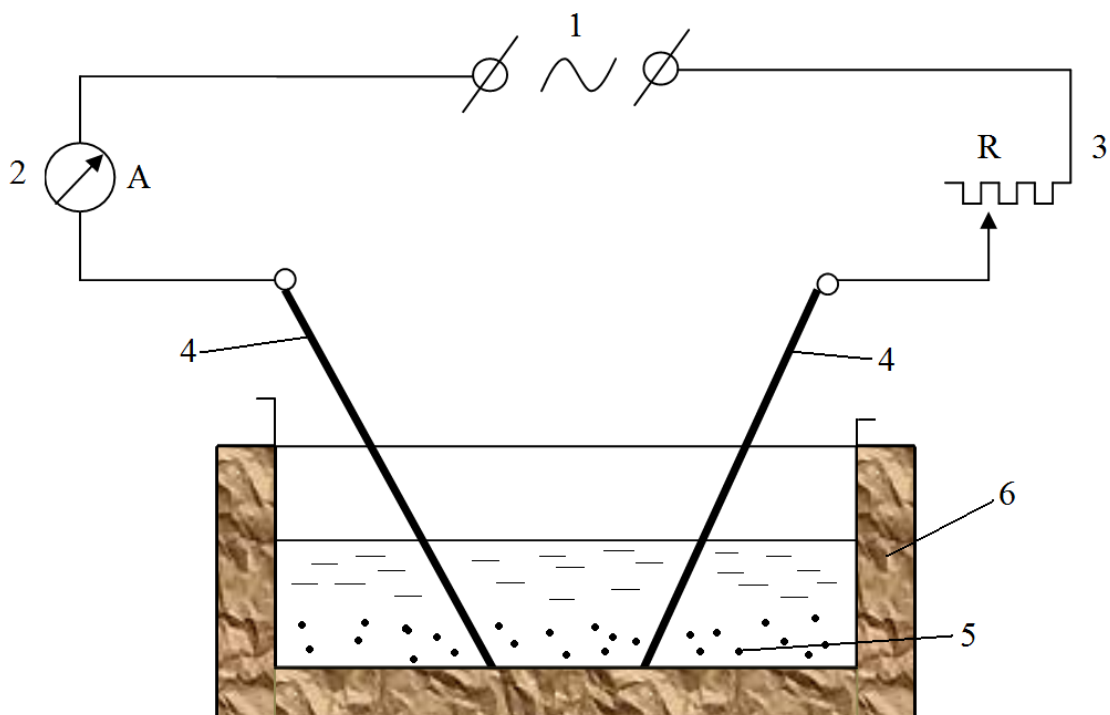
соответствии с уравнением Бернулли в таких течениях давление меняется во времени и пространстве. Понижение давления облегчает выделение растворенных газов и парообразование. Естественно, что вариации давления возникают также при возбуждении в жидкости звуковых (ультразвуковых) колебаний. Пузырьки легче возникают на твердых поверхностях, так как в этом случае сила поверхностного натяжения действует лишь на ту часть поверхности, которая граничит с жидкостью. Поэтому при возникновении такого пузырька газа (пара) приходится производить меньшую работу против сил поверхностного натяжения, в результате вероятность его появления повышается.

Наночастицы могут быть получены как из цельных металлических образцов, используемых в качестве электродов, так и из порошков микрометрового размера. Эти частицы, как и другие твердые тела, являются центрами гетерогенного зародышеобразования газовой фазы.

В жидкости (естественно, способной к сколько-нибудь заметной аутодиссоциации) до её пробоя обычно имеется некоторое количество ионов с разными знаками заряда. Поэтому при подаче на электроды напряжения между ними будет протекать электрический ток. Выделение джоулева тепла способствует зарождению пузырьков. Наряду с тепловым воздействием разряда на диспергируемое вещество в жидкости действует еще один фактор, который может приводить к образованию наночастиц. Стадии пробоя и протекания тока сопровождаются разогревом жидкости, что приводит к увеличению давления газа (пара) внутри пузырька и его расширению. После окончания разряда охлаждение газа будет приводить к схлопыванию пузырька. При этом из-за неизбежной асимметрии процессов возможно дробление пузырька на более мелкие. Процесс схлопывания пузырьков сопровождается образованием ударных волн. По-видимому, именно с ударными волнами связано разрушительное действие кавитации на объекты, приводящие жидкость в движение. Если пузырек примыкает к микрочастице, то ударная волна может вызвать разрушение микрочастицы или отрыв от неё более мелких частиц, в том числе и в нанометровом диапазоне. Ударные волны, могут возникать также и при пробое жидкости.

### **Методические указания и техника безопасности**

Схема получения металлических золь распылением металлов в искровом разряде по методу Сведберга.



1. Источник переменного тока;
2. Килоамперметр;
3. Реостат;
4. Два титановых электрода;
5. Порошок диспергируемого металла;
6. Фторопластовая ванночка для раствора с прозрачной крышкой.

Соберите по приведенной схеме или проверьте уже собранную установку для получения золя металла. Порошок металла, предложенный преподавателем, насыпьте на дно ванночки залейте её водой и добавьте стабилизатор. Подключите источник питания и установите по прибору напряжение 1,5 кВ. Возникающий искровой разряд между электродами вызывает диспергирование частиц металла. Обработку металлического порошка следует вести в течение 2 - 5 мин.

После прекращения эксперимента слейте суспензию в кювету и определите степень дисперсности и размер полученных частиц с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц. Результаты эксперимента занесите в таблицу

Примечание: Вместо воды в работе могут быть использованы органические растворители. В этом случае можно получать органозоли щелочных металлов.

### **Обработка и анализ экспериментальных данных:**

Первые испытания работоспособности установки были выполнены с системой вода-медь. Используемая в качестве рабочей жидкости вода имела сопротивление 50 кОм/см. Исходный порошок меди имел размер частиц 45...70 мкм, чистоту 99,8%.

При напряжении на электродах с частотой 250 кГц 1,5 кВ были получены наночастицы меди размером 3...30 нм. Частицы размером более 1 мкм в системе отсутствовали.

### **Образец протокола лабораторной работы:**

№ п/п	Исследуемый металл	Напряжение разряда	Время обра- ботки	Размеры полученных ча- стиц

### **Литература:**

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2007. 288 с.
2. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигура О.Л. Наноматериалы. М.: Бином, 2008.
3. Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
4. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства: Учебное пособие. СПб: Изд-во СПб ун-та. 1996. 108 с.
5. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. М.: МГУ, 2008, 368с

**Лабораторная работа № 16**  
**ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ГИДРОЗОЛЯ СЕРЕБРА МЕТОДОМ**  
**БРЕДИГА**

*Объем учебных часов на проведение лабораторной работы — 4 часа.*

**Цели работы**

- Получение золя металла.
- Приобретение знаний об основных закономерностях электрического разряда в жидкостях
- Определение размеров частиц в металлическом нанозоле.

**Информация для преподавателя**

Приготовление нанозолей металлов является физико-химическим процессом, требующим соблюдения норм проведения химических реакций с реактивами физико-химическими приборами.

Работа заключается в получении нанозолей меди методом Бредига при образовании вольтовой дуги между электродами из диспергируемого металла,

Необходимое оборудование: источник постоянного тока; амперметр; стеклянный сосуд; две серебряные проволоки; реостат; срубцина.

**Содержание работы и основные теоретические положения**

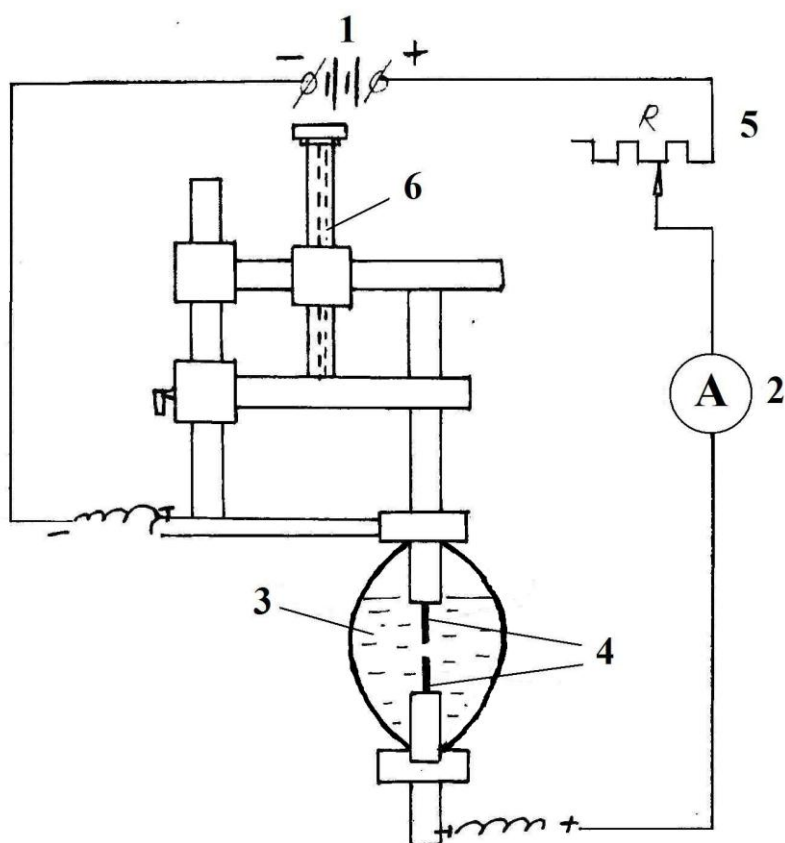
- Методы получения дисперсных систем (о методах получения дисперсных систем читайте в работе 15).
- Электрический разряд в жидкости и условия его существования.
- Метод Бредига.

**Метод Бредига** относится к диспергационным методам получения металлических золей. Он основан на образовании вольтовой дуги между электродами из диспергируемого металла, помещенными в воду. Сущность метода заключается в распылении металла электрода в дуге, а также в конденсации паров металла, образующихся при высокой температуре. Поэтому электрический способ соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов. Метод электрораспыления был предложен Бредигом в 1898 г. Бредиг включал в цепь постоянного тока силой 5-10 А и напряжением 30-

110 В амперметр, реостат и два электрода из диспергируемого металла. Электроды он погружал в сосуд с водой, охлаждаемый снаружи льдом. При прохождении тока через электроды между ними под водой возникает вольтова дуга. При этом у электродов образуется облачко высокодисперсного металла. Для получения более стойких золей в воду, в которую погружены электроды, целесообразно вводить следы стабилизирующих электролитов, например гидроокисей щелочных металлов

### Методические указания и техника безопасности

Схема установки для получения ультрадисперсного гидрозоля серебра методом Бредига



В стеклянный сосуд (3) вставьте две серебряные проволоки (4) и присоедините их через реостат к источнику постоянного тока с напряжением 110 В так, чтобы верхняя проволока была подключена к отрицательному полюсу источника. В сосуд налейте 0,001 н раствор гидроксида натрия и добавьте несколько капель гидрата гидразина. Включите ток, установите реостатом силу тока 6А. и сближайте проволоки с помощью струбины (6) до соприкосновения, а затем слегка раздвиньте их до возникновения

электрической дуги. По мере увеличения расстояния между концами проволок в процессе распыления постепенно их сближайте. Процесс ведите в течение 1-2 мин. Затем отключите установку, слейте полученный золь в кювету и определите степень дисперсности и размер полученных частиц с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц.

Примечание: Аналогичным способом можно получать углеродные нанозоли, золи платины и золота.

**Образец протокола лабораторной работы:**

№ п/п	Исследуемый металл	Напряжение разряда	Время обработки	Размеры получен- ных частиц

**Литература:**

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2007. 288 с.
2. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигура О.Л. Наноматериалы. М.: Бином, 2008.
3. Суздаев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
4. Смирнов В.М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства: Учебное пособие. СПб: Изд-во СПб ун-та. 1996. 108 с.
5. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. М.: МГУ, 20008, 368с