



УДК 621.365.91:661.183

КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ СИСТЕМЫ Al_2O_3-Ag , ПОЛУЧЕННЫЙ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Я.А. Стельмах¹, Л.А. Крушинская¹, Ю.А. Курапов¹,
С.Е. Литвин¹, Е.И. Оранская²

¹Институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

²Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины. 03164, г. Киев, ул. Генерала Наумова.
E-mail: oranska@mail.ru

Приведены результаты исследования структуры и кинетики окисления композиционного наноматериала Al_2O_3-Ag , полученного путем осаждения из паровой фазы с использованием электронно-лучевой технологии испарения и конденсации в вакууме. Новый композиционный материал используется в виде порошковой субстанции с определенным гранулометрическим составом. Наноразмерные характеристики структуры композиционного материала Al_2O_3-Ag подтверждены данными рентгеноструктурных исследований. Полученный материал двухфазный и состоит из оксида алюминия, имеющего рентгеноаморфную структуру, а также частиц металлической фазы серебра размером 12...14 нм. Высокая адсорбционная способность композита к влаге и кислороду, подтвержденная методом термogravиметрического анализа, объясняется наличием сильно развитой поверхности пор матрицы, а также наночастиц металла малых размеров, отличающихся избыточной энергией и высокой химической активностью. Меньшее суммарное изменение массы образцов с серебром, в сравнении с чистым конденсатом Al_2O_3 , объясняется уменьшением общей пористости матрицы вследствие частичного замещения пор наночастицами серебра. Причем с увеличением серебра в конденсате снижается доля суммарного изменения массы образца, а следовательно, и общей пористости материала. Показано, что новый композиционный материал представляет собой высокодисперсную матрицу оксида алюминия, модифицированную наночастицами серебра, и может быть использован как сорбционный материал с бактерицидными свойствами. Библиогр. 15, табл. 1, ил. 3.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение и осаждение; нанокompозит; оксид алюминия; серебро; сорбент; наночастицы; термogravиметрический анализ; рентгенофазовый анализ

В течение многих лет в медицине широко используют серебро, поскольку его различные соединения являются хорошими антимикробными препаратами [1–3]. В настоящее время доказано, что антимикробный эффект серебра больше, чем пенициллина, биомицина и других антибиотиков, при этом оно оказывает губительное действие на штаммы бактерий, стойкие к антибиотикам [1]. Относительно недавно установлено [4], что активность частиц металлов резко возрастает с уменьшением их размера до наномасштаба.

В последние годы происходит бурное развитие нанотехнологий и внедрение их результатов в различные сферы деятельности человека. Поэтому в числе наноматериалов, привлекающих внимание исследователей, оказались как наночастицы серебра [5], так и новые композиционные препараты с ними.

Для решения проблем промышленного производства таких наноматериалов широкие возможности открывает технология электронно-лучевого испарения с последующим осаждением паровых потоков испаряемых веществ на подложку в вакууме (EB PVD) [6, 7]. Этот способ можно использовать для синтеза наноразмерных материалов медицинского назначения [8]. При совместном испарении двух веществ можно смешивать их паровые потоки и в момент осаждения формировать композитные структуры с необходимым соотношением требуемых элементов. При обеспечении низкой температуры подложки (менее 100 °С) появляется возможность ограничивать диффузионную подвижность атомов на поверхности конденсации и тем самым создавать условия для формирования дисперсной



наноразмерной структуры композиционных материалов.

В качестве основного компонента (матрицы) в данной работе выбран оксид алюминия, являющийся сорбционным материалом и имеющий широкий спектр применения в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, для очистки сточных вод и газовых выбросов, а в химической, биотехнологической отраслях промышленности — в качестве основы сорбентов, катализаторов, носителей катализаторов [9–11]. Оксид алюминия, полученный способом EB PVD, является нанопористым сорбционно-активным материалом [12]. Наноструктурный оксид алюминия способен адсорбировать и удерживать на поверхности ионы как металлов, так и неметаллов, что делает его перспективным материалом для очистки воды.

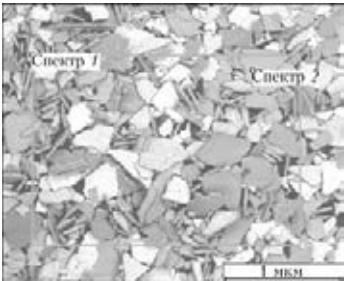
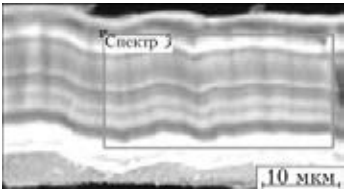
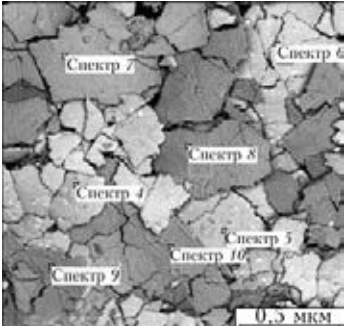
Предполагается, что модифицирование оксида алюминия наночастицами серебра позволяет создавать пористый сорбент для очистки водных растворов не только от неорганических и органических

примесей, но и от бактериальных клеток. Поэтому в данной работе исследовали процессы синтеза композиционных наноматериалов системы Al_2O_3-Ag , осажденных из паровой фазы в вакууме, а также их термическую стабильность.

Материалы и методика эксперимента. Конденсаты композиционного материала системы Al_2O_3-Ag были получены в электронно-лучевой установке по классической двухтигельной схеме электронно-лучевого испарения с последующей конденсацией паровых потоков на подложку в вакууме [13]. При этом одним электронным пучком испаряли штабик Al_2O_3 , другим — слиток серебра. Штабики оксида алюминия получали способом холодного прессования из порошка Al_2O_3 чистотой 99,6 %, а серебро чистотой не менее 99,9 % — способом электронно-лучевого переплава в вакууме.

Смешанные паровые потоки серебра и оксида алюминия осаждали на медную охлаждаемую водой подложку при температуре $T_{II} = 30...50$ °С. Расстояние от поверхности испарителей до подложки сос-

Структура и средний элементный состав композиционных материалов системы Al_2O_3-Ag

	Массовая доля, %			Атомная доля, %		
	Al	O	Ag	Al	O	Ag
<p><i>I</i></p> 	24,5	41,7	33,8	23,6	68,1	8,3
<p><i>II</i></p> 	26,76	37,5	35,6	27,03	63,9	9,0
<p><i>III</i></p> 	36,8	51,5	11,7	29,1	68,6	2,3

Примечания. Здесь *I* — структура образца Al_2O_3-34 мас. % Ag после отделения от подложки; *II* — излом образца Al_2O_3-36 мас. % Ag; *III* — внешний вид образца Al_2O_3-12 мас. % Ag после отделения от подложки.

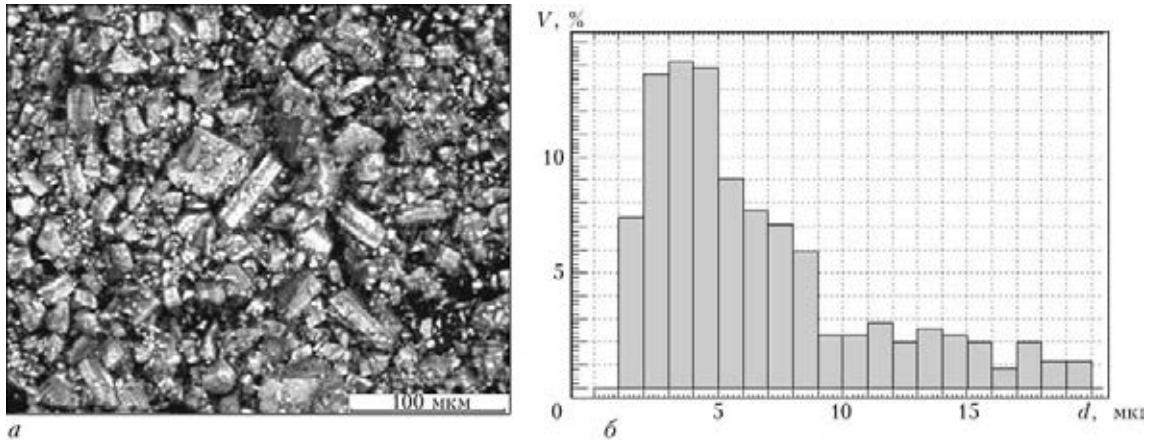


Рис. 1. Внешний вид (а) субстанции Al_2O_3 -12 мас. % Ag после измельчения в шаровой мельнице и гистограммы распределения частиц по размерам d (б) после статистической обработки; V — соотношение в объеме

тавляло 300 мм. Испарением из двух источников варьировали состав получаемых конденсатов, изменяя соотношение Al_2O_3 -Ag. Количество вводимой металлической добавки в матрицу Al_2O_3 равнялось 12...36 мас. %.

Скорость конденсации парового потока составляла в среднем 1...2 мкм/мин, давление остаточных газов в рабочей камере во время процесса испарения — $(1...2) \cdot 10^{-2}$ Па, толщина полученных конденсатов — 20...25 мкм.

Для исследования элементного состава и структуры конденсатов использовали электронный микроскоп CamScan-4 с рентгеноспектральным микроанализатором (приставка EDX, программа обработки результатов INCA-2000, погрешность измерений $\pm 0,3$ %).

Исследование фазового состава конденсатов выполняли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 в отфильтрованном CuK_{α} излучении с длиной волн 0,15418 нм с никелевым фильтром и фокусировкой пучка по Бреггу-Брентано на отражение в диапазоне углов $2\theta = 10...80^\circ$ с шагом 0,05°.

Термическую стабильность композиционных наноматериалов системы Al_2O_3 -Ag при непрерывном нагреве и последующем охлаждении на воздухе (со скоростью 10 °C/мин) в температурном интервале 20...650 °C изучали на термогравиметрическом анализаторе TGA-7.

Полученные результаты. Для дальнейших исследований конденсаты композиционного материала системы Al_2O_3 -Ag отделяли от медной подложки. Характерный вид материала и его элементный состав представлены в таблице. Конденсаты композита Al_2O_3 -Ag состоят из плоских гранул толщиной 20...25 мкм и шириной 0,1...0,5 мм. Определено, что внешний вид конденсата Al_2O_3 -Ag практически не зависит от массового соотношения Al_2O_3 -Ag в композите (таблица, I, III). Массовая доля металлической добавки серебра в матрице Al_2O_3 изменяется от 12 до 36 %. Следует отметить, что во всех конденсатах обнаружен избыток кислорода. Дробление конденсата в шаровой мельнице позволяет получать готовую субстанцию композиционно-

го материала для дальнейшего применения. Характерный вид субстанции и ее гранулометрический состав приведены на рис. 1.

Структурные исследования конденсатов оксида алюминия [12, 13] показали, что гранулы чистого оксида алюминия при $T_n \sim 50$ °C характеризуются высокой дисперсностью и развитой поверхностью, состоят из зерен, размер которых по данным просвечивающей электронной микроскопии составляет 10...20 нм. Гранулы имеют пористую структуру, внутрикристаллитная равноосная пористость равняется преимущественно 4...7 нм. Размер металлической составляющей серебра при совместном испарении с NaCl составляет 10 нм [5].

Приведенные данные находятся в соответствии с основными закономерностями прямого электронно-лучевого испарения неорганических веществ (металлов и неметаллов) с последующей конденсацией парового потока при температуре подложки $T_n < 0,3 T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления вещества), где конденсаты имеют аморфную или наноразмерную структуру [6-8].

Наноразмерные характеристики структуры композита Al_2O_3 -Ag подтверждаются результатами рентгеноструктурных исследований. На рис. 2 приведена дифрактограмма Al_2O_3 -12 мас. % Ag. На

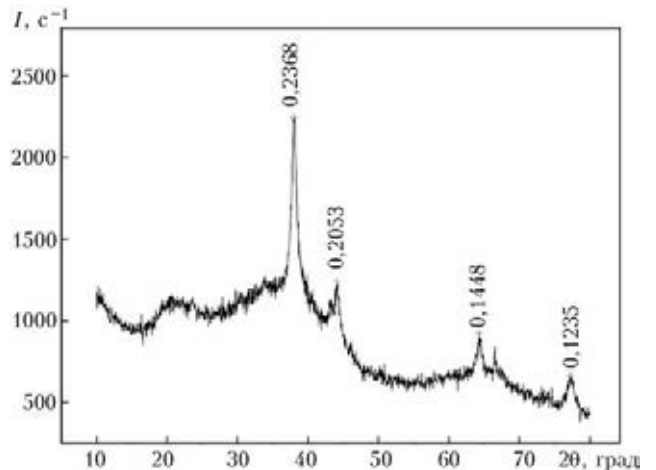


Рис. 2. Дифрактограмма образца Al_2O_3 -12 мас. % Ag; I — интенсивность рассеяния

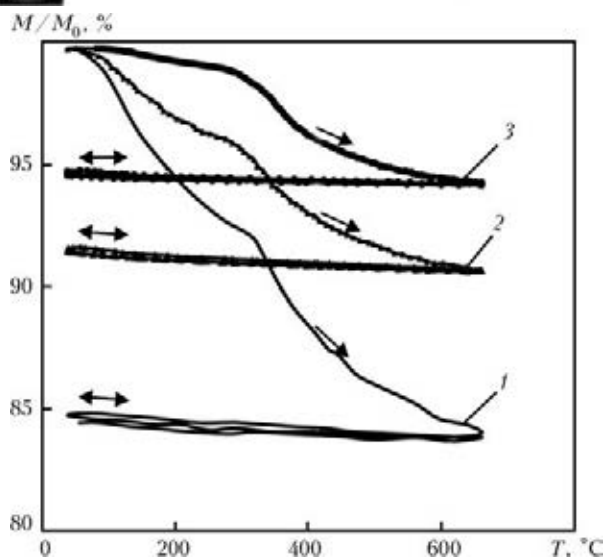


Рис. 3. Кинетика изменения массы M/M_0 конденсатов Al_2O_3 (1), Al_2O_3 -12 мас.% Ag (2) и Al_2O_3 -36 мас.% Ag (3) при циклическом нагреве/охлаждении со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

ней на фоне нескольких диффузных гало обнаружены дифракционные пики с межплоскостными расстояниями, указанными на рис. 2 в нанометрах, которые характерны для кубической фазы серебра (JCPSS № 87-597). Средний размер кристаллитов серебра, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 12...14 нм. Три диффузных гало при углах дифракции 2θ примерно 20 , 35 и 65° , по-видимому, относятся к рентгеноаморфной фазе оксида алюминия. Следовательно, полученный материал является двухфазным и состоит из оксида алюминия (матрица), имеющего рентгеноаморфную структуру, а также частиц металлического серебра со средним размером кристаллитов 12...14 нм. Таким образом, размер составляющих гранул во всех исследуемых порошках лежит в наноразмерной области и полученный материал можно считать нанокomпозиционным.

Некоторые характеристики сорбционных свойств нового материала получены с использованием метода термогравиметрического анализа. Исследование термической стабильности композиционных наноматериалов системы Al_2O_3 -Ag термогравиметрическим анализом в сравнении с чистым Al_2O_3 показано на рис. 3. С повышением температуры (при нагреве со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) масса пористого конденсата снижается вплоть до значения температуры 650°C (рис. 3). При последующем охлаждении и повторном нагреве масса практически не изменяется. Изменение массы образца до 300°C в большей степени связано с удалением кислорода в виде физически адсорбированной влаги, а при температуре выше 300°C — с удалением химически связанного кислорода, что объясняет причину избытка кислорода в исходном конденсате. Высокая сорбционная способность к влаге и кислороду связана с наличием сильно развитой поверхности пор матрицы, а также наночастиц металла малых размеров, отличающихся избыточной энергией и высокой химической активностью [4, 12-14].

Отклонение от монотонной зависимости кривых при температуре 300°C можно связать с переходом при нагреве аморфной фазы Al_2O_3 в поликристаллическую $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и появлением участков с наноструктурой и размерами фрагментов 10...20 нм [15]. Меньшее суммарное изменение массы образцов с серебром (рис. 3, кривые 2, 3) в сравнении с чистым конденсатом Al_2O_3 (рис. 3, кривая 1) вызвано уменьшением общей пористости вследствие частичного замещения пор наночастицами серебра. При этом с увеличением содержания серебра в конденсате снижается доля суммарного изменения массы образца, а следовательно, и общей пористости материала (рис. 3, кривые 2, 3). Однако адсорбционная способность композиционных наноматериалов Al_2O_3 -Ag остается на высоком уровне.

Таким образом, способом EB PVD получен новый композиционный наноматериал системы Al_2O_3 -Ag, представляющий собой высокодисперсную пористую матрицу оксида алюминия, модифицированную наночастицами серебра. Упомянутый материал объединяет фильтрующие и бактерицидные свойства и может быть предложен в качестве сорбционного материала широкого спектра применения в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, для очистки сточных вод и газовых выбросов.

1. *Препарати срібла: вчора, сьогодні і завтра* // О.Б. Шербаков, Г.І. Корчак, О.В. Сурмашева та ін. // Фармацевтичний журнал. — 2006. — № 5. — С. 45-57.
2. *Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system Ag-O-H₂O* // R. Roy, M.R Hoover., A.S. Bhalla et al. // Mat. Res. Innovations. — 2007. — 11, № 1. — P. 3-18.
3. *Flick A.B.* Clinical applications of electrical silver iontophoresis // Pros. of the First Intern. conf.on Gold and Silver in Medicine (Washington, Sept. 2003). — Washington: D.C., 2003. — P. 274-276.
4. *Севев Г.Б.* Нанохимия. — М.: Изд-во Москов. ун-та, 2007. — 336 с.
5. Аналіз колоїдних систем на основі наночастинок $\text{Cu-O-H}_2\text{O}$ та $\text{Ag-O-H}_2\text{O}$, отриманих методом молекулярних пучків // Ю.А. Курапов, Л.А. Крушинська, В.Ф. Горчев та ін. // Доповіді НАН України. — 2009. — № 7. — С. 176-181.
6. *Мовчан В.А.* Inorganic materials and coatings produced by EBVD // Surface Engineering. — 2006. — 22, № 1. — P. 35-45.
7. *Мовчан В.А.* Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Зб. наук. праць). — Київ: Академперіодика, 2004. — 2, Вип. 4. — С. 1103-1125.
8. *Мовчан В.А.* Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології та фармації. — 2007. — № 12. — С. 5-13.
9. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидробессеривания. — М., 2010. — 288 с.
10. *Литнен В.К.* Активная окись алюминия // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 190-232.
11. *Новый справочник химика и технолога.* Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1, разд. 8 Неорганические сорбенты. — СПб: АНО НПО «Мир и Семья»; АНО НПО «Профессионал», 2002. — 988 с.
12. *Адсорбционные свойства наноструктурного оксида алюминия, полученного физическим осаждением из паровой фазы* // Л.А. Крушинская, Я.А. Стельмах, И.Н. Андрусичина и др. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. — 2011. — № 3(5). — С. 17-24.
13. *Крушинская Л.А., Стельмах Я.А.* Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, по-



- лучаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Зб. наук. праць). — Київ: Академперіодика, 2010. — 8, № 4. — С. 1003–1014.
14. *Стельмах Я.А.* Механические свойства, структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Современ. электротехнология. — 2012. — № 2. — С. 25–30.
15. *Крушинская Л.А., Стельмах Я.А.* Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 2011. — 19, № 6. — С. 92–98.

Results of investigation of structure and kinetics of oxidation of composite nanomaterial Al_2O_3 -Ag, produced by deposition from vapor phase using electron beam technology of evaporation and condensation in vacuum are given. The new composite material is used in the form of a powdered substance of a definite granulometric composition. The nanosized characteristics of structure of composite material Al_2O_3 -Ag were confirmed by data of X-ray diffraction examinations. The produced material is two-phase and consists of aluminium oxide having the X-ray amorphous structure, as well as of 12...14 nm size particles of silver metallic phase. The high adsorption ability of composite to moisture and oxygen, confirmed by the method of thermogravimetric analysis, is explained by the presence of a strongly developed surface of matrix pores, as well as of small nanoparticles of metal, characterized by excessive energy and high chemical activity. The lower total change in mass of samples with silver as compared with pure condensate Al_2O_3 is explained by decrease in general matrix porosity due to a partial replacement of pores by silver particles. Moreover, with increase of silver in the condensate, the fraction of total change in sample mass, and consequently, in total porosity of material is decreased. It was shown, that the new composite material represents a highly-dispersed matrix of aluminium oxide, modified by nanoparticles of silver and can be used a sorption material with bactericidal properties. Ref. 15, Table 1, Figs. 3.

Key words: *electron beam evaporation and deposition; nanocomposite; aluminium oxide; silver; absorbent; nanoparticles; thermogravimetric analysis; X-ray phase analysis*

Поступила 10.04.2013

Международная промышленная выставка «Металл-Экспо'2013» (12–15 ноября 2013 г., Москва)



С 12 по 15 ноября 2013 года в Москве на ВВЦ пройдет крупнейший металлургический форум в России и странах СНГ «Неделя металлов в Москве», центральным событием которого станут: «Металл-Экспо'2013» — 19-я Международная промышленная выставка; «МеталлСтройФорум'2013» — 5-я Международная выставка металлопродукции и металлоконструкций для стройиндустрии; «МеталлургиМаш'2013» — Международная выставка оборудования и технологий для металлургии и металлообработки; «МеталлТрансЛогистик'2013» — Международная выставка транспортных и логистических услуг для предприятий горно-металлургического комплекса.

На выставках, объединенных под единым брендом «Металл-Экспо», будет представлено все многообразие продукции черной и цветной металлургии для потребителей всех отраслей экономики, современное оборудование и технологии для производства и обработки металлопродукции. За 19 лет выставка «Металл-Экспо» стала основной переговорной площадкой для металлургических и металлопотребляющих компаний стран СНГ и Восточной Европы. Представительное участие в выставке ведущих российских и международных металлургических и машиностроительных компаний свидетельствует о хороших перспективах российского рынка металлов и подчеркивает большой интерес к нему в мире. Выставка «Металл-Экспо» формирует цивилизованный рынок металлов в России. Конкуренты и партнеры встречаются здесь лицом к лицу, имея возможность общаться между собой, с партнерами по закупкам сырья, оборудования, технологий, а также со своими потребителями.