



MD 261 Z 2010.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **261** ⁽¹³⁾ **Z**

(51) Int. Cl.: *B82B 3/00* (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2010 0015 (22) Data depozit: 2010.01.19	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.08.31, BOPI nr. 8/2010
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: DICUSAR Alexandru, MD; BARANOV Serghei, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (74) Reprezentant: ANISIMOVA Liudmila	

(54) **Procedeu de obținere a nanofirelor**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la nanotehnologie, în
particular la tehnologia obținerii nanomate- 5
rialelor, și poate fi folosită la obținerea unor
asemenea materiale pentru tehnică și ener-
getică, în special pentru fabricarea pieselor
care posedă, de exemplu, proprietăți electro-
conductoare, mecanice specifice, magnetice, 10
optice sau anticorozive.

Procedeul de obținere a nanofirelor prin
metoda alierii cu scânteii electrice constă în
aceea că pe un suport prin aliere cu scânteii
electrice se aplică un strat de acoperire cu un 15

2
electrod-instrument, care este executat în for-
mă de soluție solidă, ce constă dintr-o matrice
refractară, în care este dispersat un material
ușor fuzibil, dimensiunile căruia în matrice
sunt cuprinse în limitele 1...5 μm, iar energia
impulsurilor se stabilește în intervalul 1...5 J.

Rezultatul invenției este simplificarea pro-
cedeului de obținere a nanofirelor.

Revendicări: 1

Figuri: 5

MD 261 Z 2010.08.31

(54) Process for the obtaining of nanowires

(57) Abstract:

1 The invention relates to nanotechnology, in particular to nanomaterial obtaining technology and can be used in obtaining such materials for technology and power engineering, in particular for the production of parts, which have, for example, conductive, specific mechanical, magnetic, optical or anticorrosion properties.

The process for the obtaining of nanowires by the method of electrospark alloying consists in that on a substrate is applied by electrospark

2 alloying a coating by means of a tool electrode, which is made in the form of solid solution, consisting of a refractory matrix, wherein is dispersed a fusible material, whose dimensions in the matrix are within 1...5 μm , and the energy of pulses is set in the range 1...5 J.

The result of the invention is to simplify the process for the production of nanowires.

Claims: 1

Fig.: 5

(54) Способ получения нанонитей

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к нанотехнологии, в частности к технологии получения наноматериалов, и может быть использовано при получении таких материалов для техники и энергетики, в особенности для производства деталей, которые обладают, например, электропроводящими свойствами, специфическими механическими, магнитными, оптическими или антикоррозионными свойствами.

Способ получения нанонитей методом электроискрового легирования состоит в том, что на подложку электроискровым

2 легированием наносится покрывающий слой электродом-инструментом, который выполнен в виде твердого раствора, состоящего из тугоплавкой матрицы, в которой диспергирован легкоплавкий материал, размеры которого в матрице находятся в пределах 1...5 μm , а энергию импульсов задают в интервале 1...5 J.

Результатом изобретения является упрощение способа получения нанонитей.

П. формулы: 1

Фиг.: 5

Descriere:

Invenția se referă la nanotehnologie, în particular, la tehnologia obținerii nanomaterialelor, și poate fi folosită la obținerea unor asemenea materiale pentru electrotehnică și energetică, în special pentru fabricarea pieselor, care posedă, de exemplu, proprietăți electro-

5

conductoare, specifice mecanice, magnetice, optice sau anticorozive.

Sunt cunoscute procedeele de sinteză a clusterilor și a nanostructurilor, care pot servi pentru rezolvarea problemelor fundamentale ale fizicii și chimiei clusterilor, de exemplu, metodele de obținere a clusterilor izolați, la care se referă clusteri moleculari ai unor

10

metale, stabiliți prin liganzi, obținuți prin reacții chimice în soluții, clusteri gazoși fără liganzi ai metalelor și oxizilor de metale, obținuți în fascicule moleculare sau prin evaporare, mici clusteri carbonici și fulereni, obținuți în arc electric sau cu ajutorul ablațiunii laser, clusteri coloizi, obținuți în soluții coloide. Procesul de sintetizare a nanomaterialului din asemenea clusteri este posibil sau pe baza autoorganizării, de exemplu, a cristalizării la nivel nano sau prin constrângere, pe baza compactării folosind

15

tensiunile înalte. Asemenea tehnologie este foarte complicată.

Este cunoscut un procedeu de obținere a nanofirului, de exemplu, a ZnO, conform căruia nanofirul se sintetizează din faza gazoasă prin creștere epitaxială pe suport de safir cu indicii cristalografici (110). În calitate de catalizator s-au folosit nanoclusteri de Au, ce fac parte din pelicula subțire de pe suprafața safirului. Procesul de obținere a nanofirelor este asemănător cu sinteza catalitică a nanotuburilor carbonice [1].

20

Nanofirul crește perpendicular față de suport în locurile catalizate de nanoclusterul de aur. Diametrul firului variază de la 20 până la 150 nm (95% din dimensiuni intră în intervalul de la 70 până la 100 nm). Lungimea nanofirelor poate varia de la 2 până la 10 μm, fiind mărit timpul de creștere. Aceasta permite de a schimba spectrul de frecvențe al radiației emise de laser. Creșterea verticală a firelor de ZnO se asigură prin interacțiunea epitaxială între planul (001) firelor de ZnO, care au forme hexagonale, și planul (110) suportului.

25

Dezavantajele acestor procedee de obținere a nanomaterialelor constau în faptul că nu sunt determinate concentrațiile și compoziția produselor obținute, deci nu sunt determinate nici proprietățile acestor produse.

30

Mai este cunoscut un procedeu de obținere a mezo- și nanomaterialelor, fiind folosită sinteza electrochimică templat. Procedeu reprezintă precipitarea electrică dimensionată sau sinteza templat, în care în calitate de șablon (templat) se folosesc membrane din oxid poros de aluminiu, precum și membrane obținute prin corodare ionică [2].

35

Procedeu permite de a obține nanofire în matrice dielectrică. Dacă această matrice este supusă corodării, nanofirele vor fi legate slab cu suportul, pe care este situată matricea dielectrică în cauză, deoarece baza nanofirelor de pe suport este slab legată din punct de vedere mecanic cu suportul. Asemenea nanofire se vor uza momentan sub acțiunea forțelor de frecare.

40

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu mai simplu de obținere a nanofirelor.

Procedeu de obținere a nanofirelor conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că pe un suport prin aliere cu scântei electrice se aplică un strat de acoperire cu un electrod-instrument, care este executat în formă de soluție solidă, ce constă dintr-o matrice refractară, în care este dispersat un material ușor fuzibil, dimensiunile căruia în matrice sunt cuprinse în limitele 1...5 μm, iar energia impulsurilor se stabilește în intervalul 1...5 J.

45

Rezultatul invenției este simplificarea procedurii de obținere a nanofirelor.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

50

- fig. 1, schema desfășurării procedurii;
- fig. 2, fotografia suprafeței modelului;
- fig. 3, diagrama stării de sistem aluminiu-staniu;
- fig. 4, sunt prezentate schimbările în greutatea modelului și a electrodului-instrument;
- fig. 5, dependența concentrației componentului ușor fuzibil din stratul acoperitor de energia impulsului.

55

Procedeu se realizează în modul următor.

MD 261 Z 2010.08.31

Pe suportul, de exemplu, din aliaj de aluminiu D1 (GOST 4784) prin metoda alierii cu scantei electrice se aplică stratul de acoperire cu electrodul-instrument (cu anodul) din aliaj Al-Sn.

5 În calitate de electrod-instrument s-au folosit miezuri cu diametrul de ~8 mm dintr-un aliaj pregătît special Al-Sn, aliat cu cupru și titan (~1% Cu și 0,1% Ti). Aliajul cu compoziția chimică necesară a fost topit în creuzet de grafit în inductorul instalației de înaltă frecvență В4И10У, apoi a fost turnat într-o cochilie pregătită special cu dimensiunile de Ø8x50 mm. Pentru obținerea aliajului cu compoziția stabilită s-au folosit aluminiu pur și staniu. Calculul șarjei s-a efectuat, ținându-se cont de conținutul mediu al elementelor (%):

10 Sn – 20; Cu – 1; Ti – 0,1; Al – restul.

În calitate de sursă de alimentare pentru alierea cu scantei electrice a servit instalația ALIER-31 (de la firma SCINTI, Republica Moldova). Particularitatea instalației folosite constă în aceea că frecvența impulsurilor generabile nu este legată nemijlocit de frecvența vibrației electrodului-instrument, dar se debitează independent.

15 Totodată electrodul-instrument a fost amplasat față de model așa cum este indicat în fig. 1.

În prezent pot fi menționate două metode de control tehnologic prin care poate fi determinat regimul potrivit pentru fiecare caz concret de prelucrare a detaliului (se va indica imediat necesitatea folosirii acestora în complex).

20 Prima metodă este tradițională. În cazul în care se folosește această metodă electrodul-instrument și modelul se cântăresc până la și după prelucrare în fiecare experiment.

În metoda a doua suprafața modelului (după prelucrare) se examinează prin microscopia electronică de scanare (un microscop electronic de scanat TESCAN cu atașament pentru analiza pe elemente a suprafeței INCA Energy EDX (Oxford, Marea Britanie)).

25 Să examinăm un exemplu concret de prelucrare a unei plăci plate. În fig. 4 sunt indicate schimbările privind greutatea în procesul experimentelor atât pentru model, cât și pentru electrodul-instrument. Este evident (fig. 4) că atunci când impulsul are energii relativ mici (și respectiv frecvențe înalte) au loc pierderi din greutatea modelului, care se măresc odată cu mărirea energiei impulsului. Această parte I este ilustrată în fig. 4. Se observă de asemenea pierderi din greutatea electrodului-instrument, dar relativ mici. Este evident că

30 partea I este partea caracteristică pentru prelucrarea prin corodare electrică în aer liber, pentru care este caracteristică înlăturarea substanței de pe suprafața piesei (care se mărește odată cu creșterea energiei în impuls) și uzura mică a electrodului-instrument.

La mărirea energiei în impuls tabloul se schimbă considerabil. În cazul când erau

35 energii destul de înalte, se observa transferul polar pe suprafața modelului, însoțit de creșterea considerabilă a greutății acestuia. Coeficientul transferului constituie ~0,3. Partea a II-a (din fig. 4) reprezintă varianta clasică de aliere prin scantei electrice, poate fi aplicată atunci când se folosește materialul electrodului-instrument.

40 Aplicarea celei de-a doua metode de control dă posibilitate de a depista nanofirele de pe suprafața modelului.

În partea a II-a (fig. 4), pe lângă compoziția și morfologia suprafeței, caracteristice pentru partea I și pentru partea intermediară pe suprafețe și pentru modele și electrodul-instrument, prelucrabile în aceste regimuri, s-au fixat structuri specifice sub formă de fire, diametrul cărora variază în limitele 200...600 nm (fig. 2). Efectul obținerii nanofirelor se atinge atunci când energia impulsului este de 1...5 J (fig. 4).

45 Așadar, în condițiile alierii cu scantei electrice (prelucrării cu descărcări electrice) cu materiale care reprezintă un amestec mecanic al componentului ușor fuzibil, dispersat în componentul cu punct de topire ridicat (de exemplu, pentru sistemul Al-Sn) este posibilă formarea în intervalul dintre electrozi a nanofirelor din material îmbogățit cu component ușor fuzibil. Nanofirele formate se transferă de pe suprafața electrodului-instrument pe suprafața modelului, ceea ce mărește brusc concentrația componentului ușor fuzibil în stratul superficial la alierea cu scantei electrice (fig. 5).

Un rol deosebit în procesul de formare a nanofirelor îl are materialul din care este fabricat electrodul-instrument.

55 Cauza formării nanofirelor este specificul diagramei stării Al-Sn. La temperaturi care depășesc temperatura de topire a staniului (228°C), dar mai mici decât temperatura de topire a aliajului Al-Sn (~ 665°C pentru aliajul AlSn₂₀) diagrama stării de sistem aluminiu-

MD 261 Z 2010.08.31

5

staniu (fig. 3) reprezintă un sistem de particule topite de staniu dispersat, care se află în matricea solidă de aluminiu. Transferarea acestor particule în intervalul dintre electrozi se efectuează ca urmare a forțelor ponderomotoare, care deformează suprafața picăturii topite, în cazul în care pentru particulele topite forța tensiunii superficiale a sistemului topitură-aer este destul de mică. Se știe că anume pentru sistemul topitură de staniu-aer se observă valori minime ale forțelor tensiunii superficiale. Este evident că, în cazul în care forțele tensiunii superficiale a particulelor de staniu topite sunt mici (sau de staniu îmbogățit parțial cu aluminiu), forțele ponderomotoare, care apar ca urmare a prezenței câmpului în interval, le depășesc într-atât, încât se formează fire cu diametrul mai mic de 1 μm . Asemenea efecte trebuie să se observe nu numai referitor la sistemul Al-Sn, dar și pentru oricare alte sisteme, care la anumite temperaturi vor reprezenta sistemul de particule topite, care se află în matricea solidă, de exemplu, pentru sistemul Al-Pb.

Din diagrama stării de sistem aluminiu-staniu (fig. 3) se vede că la temperatura camerei (până la temperatura de topire a staniului de 228°C) materialul folosit în calitate de electrod-instrument trebuie să reprezinte o matrice de aluminiu cu staniu metalic dispersat în ea. Acest lucru îl confirmă rezultatele microscopiei electronice de scanat și EDX a analizei pe elemente, precum și scanarea pe suprafața modelului cu determinarea concomitentă a aluminului și staniului din care este evident că electrodul-instrument intr-adevăr reprezintă o matrice de aluminiu cu particule de staniu dispersate în ea, ale căror dimensiuni sunt de 3...5 μm .

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Аналитические обзоры. ВЕСТНИК РФФИ ноябрь-декабрь 2006, № 6 (regăsit în internet la 2010.06.07, http://www.rfbr.ru/default.asp?doc_id=22370)
2. Martin C.R., Nanomaterials. A Membrane-Based Sintetic Approach. Science, 1994, p. 266

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a nanofirelor prin metoda alierii cu scânteii electrice, în care electrodul-instrument este executat în formă de soluție solidă, ce constă dintr-o matrice refractară, în care este dispersat un material ușor fuzibil, dimensiunile căruia în matrice sunt cuprinse în limitele 1...5 μm , iar energia impulsurilor se stabilește în intervalul 1...5 J.

Șef Secție:

SĂU Tatiana

Examinator:

GULPA Alexei

Redactor:

CANȚER Svetlana

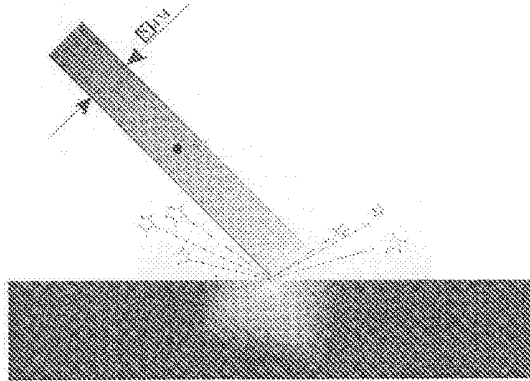


Fig. 1

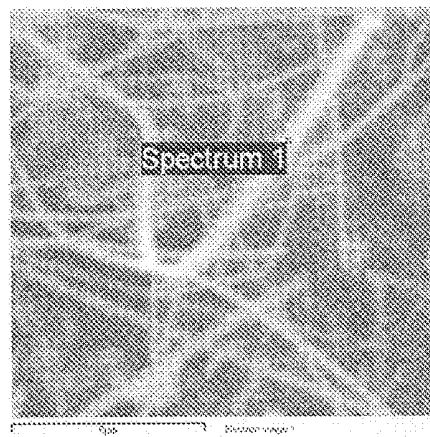


Fig. 2

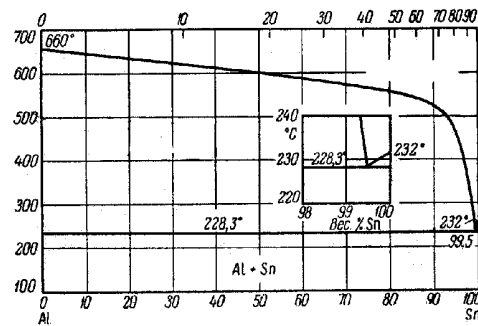


Fig. 3

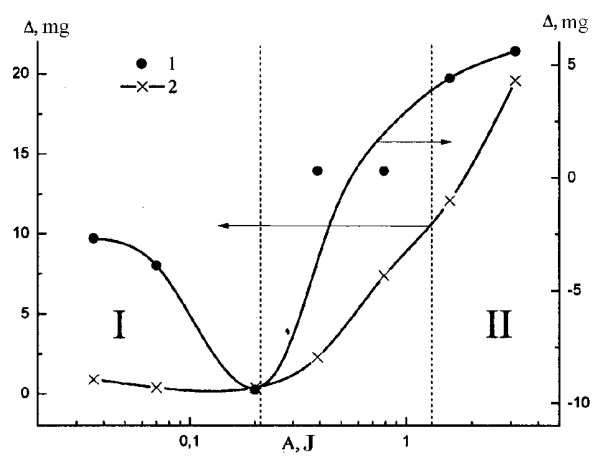


Fig. 4

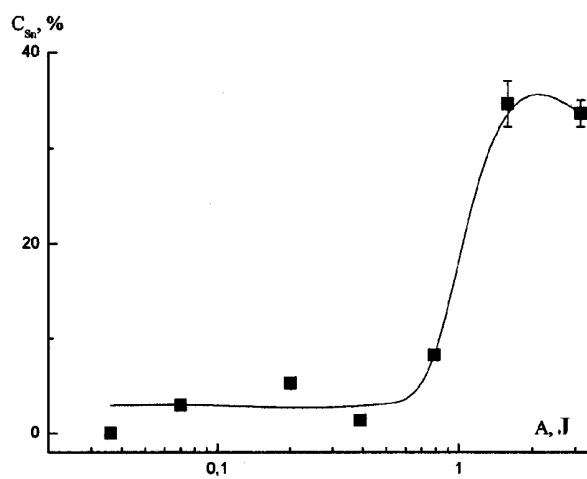


Fig. 5

RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2010 0015	(85) Data fazei naționale PCT:										
(22) Data depozit: 2010.01.19	(86) Cerere internațională PCT:										
(51) IPC: Int. Cl.: B82B 3/00 (2006.01) H01B 1/00 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul: Procedeu de obținere al nanofirelor (71) Solicitantul: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD											
I. Condiția de unitate a invenției ☒ satisface ☐ nu satisface. Notă:											
II. Minimul de documente consultate: MD, EA, perioada: până la 2010.01											
III. Domeniul de documentare:											
a) Indicii IPC (ultima redacție): B82B 3/00; H01B 1/00; H01B 1/02; H01B 13/00 b) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: nanofire, nanoconductori, microfire											
IV. Documente considerate a fi relevante											
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente										
A	MD 2510 G1 2004.07.31										
A	MD 853 C2 1997.09.30										
A	MD 854 C2 1997.09.30										
A	MD 855 C2 1997.09.30										
A	MD 1546 G2 2000.09.30										
A	MD 3579 C2 2008.04.30										
A	MD 3985 F2 2009.11.30										
A	MD 3691 C2 2008.08.31										
A	WO 2008069951 A1 2008.06.12										
A, D	Аналитические обзоры. ВЕСТНИК РФФИ ноябрь-декабрь 2006, № 6, găsită în internet 2010.06.07, http://www.rfbr.ru/default.asp?doc_id=22370										
A, D	Martin C.R., Nanomaterials. A Membrane-Based Sintetic Approach. Science, 1994, p. 266										
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Categorii de documente citate</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A - document care definește stadiul anterior în general</td> <td>O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.</td> </tr> <tr> <td>X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicand activitate inventivă</td> <td>P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate</td> </tr> <tr> <td>Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicand activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură</td> <td>T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția</td> </tr> <tr> <td>E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată</td> <td>D - Document menționat în descrierea cererii de brevet</td> </tr> </tbody> </table>		Categorii de documente citate		A - document care definește stadiul anterior în general	O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.	X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicand activitate inventivă	P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate	Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicand activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură	T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția	E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată	D - Document menționat în descrierea cererii de brevet
Categorii de documente citate											
A - document care definește stadiul anterior în general	O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.										
X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicand activitate inventivă	P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate										
Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicand activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură	T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția										
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată	D - Document menționat în descrierea cererii de brevet										
Data finalizării documentării 2010.06.04											
Examinatorul GULPA Alexei											