

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания по выполнению практических работ
по дисциплине**

Основы технологии функциональных наноматериалов

Направление подготовки 04.04.01 Химия

Химия современных материалов и технологий

Ставрополь
2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Эволюция представлений в области нанотехнологии и функциональных наноматериалов.	
2. Классификация наноматериалов и физико-химические методы их исследований	
3. Свойства веществ в наноразмерном состоянии.	
4. Модели образования и специфические свойства наночастиц.	
5. Химические и физические подходы при получении наноструктур и наноматериалов разной размерности.	
6. Применение химической нанотехнологии на принципах метода молекулярного наслаивания (МН) при получении функциональных наноматериалов	
7. Синтез, оценка физико-химических свойств морфологии и направления практического использования материалов на основе наночастиц металлов и их соединений.	
8. Синтез, оценка физико-химических свойств морфологии и направления практического использования материалов на основе наночастиц неметаллов и их соединений.	
9. Функциональные наноматериалы и композитные наноматериалы для техники и производственной технологии	
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	
ГЛОССАРИЙ	

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом нанотехнологии все больше распространяются в разных отраслях агропромышленного комплекса. К наиболее перспективным направлениям применения нанотехнологий относятся производство, техническое обслуживание и эксплуатация сельскохозяйственной техники, поскольку благодаря нанотехнологиям обеспечивается повышение ее качества и надежности функционирования. Поэтому дальнейшее совершенствование нанотехнологий и их более широкое применение в этих направлениях является весьма актуальным.

Для успешного продвижения нанотехнологий необходима организация обучения соответствующих специалистов, которые, с одной стороны, являются подготовленными к работе, связанной с производством, техническим обслуживанием и эксплуатацией сельскохозяйственной техники, с другой – в сфере нанотехнологий обладают современными знаниями, необходимыми для использования в этой работе.

Однако разработка учебных курсов по нанотехнологиям связана с рядом сложностей. Во-первых, нанотехнологии находятся в состоянии постоянного развития, темпы которого с каждым годом возрастают. Соответственно, требуется регулярно отслеживать особенности этого развития и отражать их в учебных материалах.

Во-вторых, нанотехнологии как область научных знаний имеют ярко выраженный междисциплинарный характер. Они базируются на физических, химических и биологических процессах, которые часто оказываются тесно связанными между собой. Соответственно, в учебных материалах следует отражать междисциплинарные связи нанотехнологий с учетом багажа знаний обучающихся, накопленного ими за предшествующий период обучения.

В-третьих, всестороннее изучение нанотехнологий, характеризующихся большим числом разновидностей даже в отдельных направлениях своего применения, для чего желательно иметь в наличии разнообразное дорогостоящее оборудование и материалы, которые можно было бы использовать в учебном процессе в случае проведения лабораторных занятий, что не всегда возможно из-за ограниченных финансовых возможностей учебных заведений. Поэтому при разработке учебных материалов следует

стремиться к организации проведения виртуальных лабораторных занятий либо, если это позволяют существующие учебные планы и программы, проводить не лабораторные, а практические занятия.

Настоящий практикум содержит учебно-методический материал для выполнения практических занятий по учебной дисциплине «Нанотехнологии и наноматериалы».

В практикум включены рекомендации по проведению комплекса практических занятий, в ходе выполнения которых магистранты получают возможность ознакомиться с нанотехнологиями и наноматериалами, в том числе такими, которые применяются при производстве, техническом обслуживании и эксплуатации сельскохозяйственной техники. Учебно-методическое пособие содержит глоссарий, обращение к которому может способствовать выполнению практических занятий и, в целом, расширению представлений в изучаемой сфере.

1. . Эволюция представлений в области нанотехнологии и функциональных наноматериалов.

Цель работы – классификация различных видов наноматериалов и технологий их получения.

Магистрант должен знать: разновидности наноматериалов и технологий их получения.

Магистрант должен уметь: различать виды наноматериалов по их структурным особенностям; осуществлять выбор технологий для получения различных видов наноматериалов.

1. Основные положения

Наноматериалы – это такие материалы, которые характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. При этом нанометровый масштаб размеров может относиться как к образцам материалов в целом, так и к их структурным элементам. Соответственно, в первом случае нанообъектами являются непосредственно образцы материалов, во втором – их структурные элементы.

Наноматериалы, содержащие наноразмерные структурные элементы, называются наноструктурными материалами. В общем случае наноматериалы могут либо содержать, либо не содержать наноразмерные структурные элементы. С другой стороны, образцы наноструктурных материалов могут либо обладать, либо не обладать нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений, в частности, они могут иметь микро- и даже макроразмеры по всем трем измерениям.

Развитие наноматериалов происходит в тесной взаимосвязи с развитием нанотехнологий, которые представляют собой совокупность методов и средств, позволяющих контролируемым образом создавать наноматериалы, а также оперировать ими, т. е. применять их по тому или иному назначению.

Таким образом, нанотехнологии в общем случае обеспечивают решение следующих взаимосвязанных задач: получение наноматериалов с заданной структурой и свойствами; применение наноматериалов по определенному назначению с учетом их структуры и свойств; контроль (исследование) структуры и свойств наноматериалов в ходе их получения и применения.

2. Методические указания

1. Классификация наноматериалов.

В табл. 1 указаны различные виды наноматериалов, на рисунке представлены в произвольном порядке схематические изображения этих наноматериалов.

Таблица 1

Виды наноматериалов и их характерные признаки

Виды наноматериалов	Позиция на рис. 1	Наличие наноструктуры	Число измерений с нанометровым масштабом		
			одно измерение	два измерения	три измерения
Изометрический нанокристалл					
Фуллерен					
Нанотрубка					
Нанопленка					
Нанопокрывтие					
Нанокристаллический (нанозернистый) материал					
Нанокмпозиционный материал (армирован изометрическими наночастицами)					
Нанокмпозиционный материал (армирован нановолокнами)					
Нанопористый материал (содержит изометрические нанопоры)					
Нанопористый материал (содержит нанокапилляры)					
Нанопорошок					
Наносуспензия (содержит изометрические наночастицы)					
Наноэмульсия					

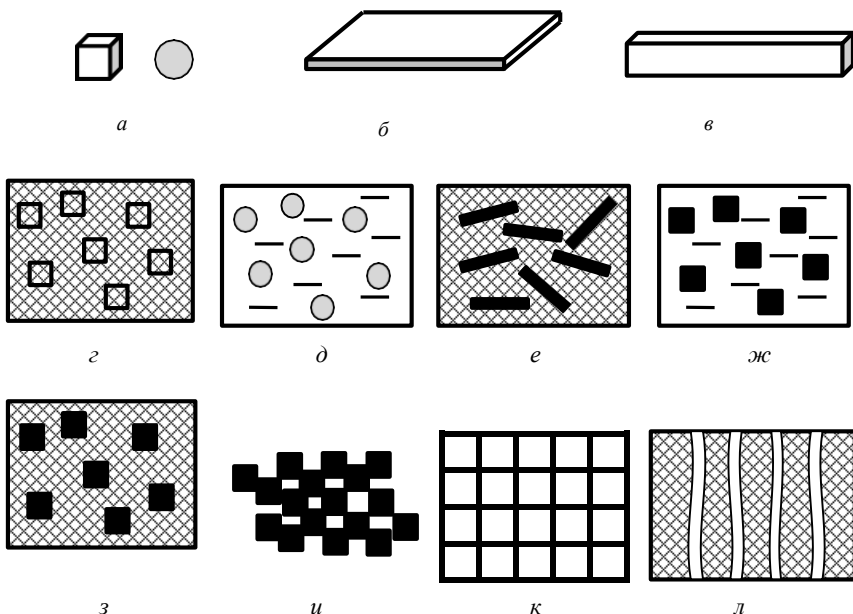


Рисунок. Схематические изображения различных видов наноматериалов

В работе требуется заполнить табл. 1, а именно:

- 1) указать позицию на рис. 1 с изображением соответствующего наноматериала;
- 2) указать наноматериалы, обладающие наноструктурой;
- 3) указать характерное для наноматериалов число измерений, в которых имеется нанометровый масштаб размеров, относящийся к образцам материалов в целом или к их структурным элементам.

2. Классификация нанотехнологий.

В табл. 2 указаны технологии получения различных видов наноматериалов.

В работе требуется заполнить табл. 2, а именно: указать виды наноматериалов, получаемых с помощью приведенных технологий.

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить основные положения работы.
2. Проанализировать задание по работе.

3. Заполнить табл. 1 и 2 в соответствии с методическими указаниями.

4. Проанализировать правильность заполнения табл. 1 и 2.

5. Составить отчет.

Таблица 2

Технологии получения различных видов наноматериалов

Виды технологий	Виды получаемых наноматериалов			
	нанокристаллический	нанокомпозиционный	объемный образец	нанопокрытие
1	2	3	4	5
Сверхбыстрая кристаллизация расплавов				
Кристаллизация из аморфного состояния				
Спекание однородных по составу кристаллических нанопорошков				
Спекание смесей разнородных по составу кристаллических нанопорошков				
Интенсивное пластическое деформирование				
Электрохимическое осаждение				
Электрохимическое осаждение из электролитов с добавками нанопорошков				
Химическое осаждение				
Химическое осаждение из растворов с добавками нанопорошков				
Вакуумно-конденсационное напыление				
Высокоскоростное газопламенное напыление однородными по составу кристаллическими нанопорошками				
Высокоскоростное газопламенное напыление композиционными нанопорошками				

1	2	3	4	5
Микроплазменное напыление однородными по составу кристаллическими нанопорошками				
Холодное газодинамическое напыление однородными по составу кристаллическими нанопорошками				
Холодное газодинамическое напыление разнородными по составу кристаллическими нанопорошками				
Наплавка с введением в порошок присадочного металла тугоплавкого нанопорошка				
Обработка поверхностей трения алмазными наночастицами				

4. Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Определение наноматериалов и нанотехнологий.
3. Таблицы 1 и 2, заполненные в соответствии с методическими указаниями.
4. Выводы.

5. Контрольные вопросы

1. Что представляют собой наноматериалы?
2. Какие материалы называются наноструктурными?
3. Что представляют собой нанотехнологии?
4. Какие задачи решаются с помощью нанотехнологий?

Рекомендуемая литература: [1–5].

2. Классификация наноматериалов и физико-химических методов их исследования

Цель работы – практическое освоение методики определения доли поверхностных атомов в наночастицах; оценка доли поверхностных атомов в наночастицах разных размеров.

Магистрант должен знать: методику определения доли поверхностных атомов в наночастицах; характер зависимости доли поверхностных атомов от размеров наночастиц; характер влияния доли поверхностных атомов на активность наночастиц.

Магистрант должен уметь: проводить оценку доли поверхностных атомов в наночастицах разных размеров.

1. Основные положения

При переходе частицы вещества от макроразмеров к наноразмерам происходит резкое изменение ее свойств. Одной из причин этого изменения является значительное увеличение доли поверхностных атомов в наночастице, т. е. отношения количества атомов на поверхности к количеству атомов в объеме наночастицы.

Атомы, находящиеся вблизи поверхности, отличаются по свойствам от атомов, находящихся в объеме материала, поэтому поверхность материала можно рассматривать как особое состояние вещества. Чем больше доля атомов, находящихся на поверхности, тем сильнее эффекты, связанные с поверхностью. Значительная доля атомов, находящихся на поверхности при малом числе атомов в наночастице, является одним из основных факторов, приводящих к различию свойств наноструктур и объемных материалов.

Доля поверхностных атомов становится все больше по мере уменьшения размеров частицы. Для наночастиц практически все атомы являются «поверхностными», поэтому их физическая, химическая и биологическая активность очень велика.

Известны различные примеры проявления более высокой активности наночастиц по сравнению с обычными крупными частицами. Физическая активность наночастиц проявляется в уменьшении температуры и увеличении скорости их спекания. Химическая активность наночастиц проявляется в их более высокой сорбционной, каталитической, реакционной способности. Биологическая

активность наночастиц проявляется в их уникальных бактерицидных свойствах.

2. Методические указания

Оценка доли поверхностных атомов в сферической частице, состоящей из N плотноупакованных атомов, проводится следующим образом.

Пусть частица имеет сферическую форму.

Объем сферической частицы:

$$V = (4/3)\pi R^3, \quad (1)$$

где R – радиус частицы.

Объем, приходящийся на один атом, можно представить в виде

$$v = (4/3)\pi r^3, \quad (2)$$

где r – средний радиус одного атома (для большинства атомов $r \approx 0,1$ нм).

Пусть частица состоит из N плотноупакованных атомов. Тогда с учетом формулы (2) объем такой частицы можно представить в виде

$$V = Nv = (4/3)\pi N r^3. \quad (3)$$

С учетом формул (1) и (3) получаем следующее выражение для радиуса частицы:

$$R = rN^{1/3}. \quad (4)$$

Площадь поверхности сферической частицы:

$$S = 4\pi R^2 = 4\pi r^2 N^{2/3}. \quad (5)$$

Число N_s атомов на поверхности частицы связано с площадью поверхности частицы через соотношение:

$$S = sN_s, \quad (6)$$

где s – площадь, занимаемая одним атомом на поверхности частицы.

Будем считать, что один атом занимает на поверхности частицы площадь квадрата со стороной, равной диаметру d атома ($d = 2r$):

$$s = d^2 = 4r^2. \quad (7)$$

С учетом равенств (6) и (7) получаем следующее выражение для площади поверхности частицы:

$$S = sN_s = 4r^2 N_s. \quad (8)$$

Доля поверхностных атомов в частице составит:

$$\sigma = N_s/N = Sv/sV = 4\pi R^2 (4/3) \pi r^3 / 4r^2 (4/3) \pi R^3 = \pi r/R, \quad (9)$$

или с учетом выражения (4):

$$\sigma = \pi / N^{1/3}. \quad (10)$$

Как видно из формул (9) и (10), доля атомов на поверхности частицы уменьшается с ростом размера частицы, а именно, – радиуса R , т. е. с ростом числа составляющих частицу атомов. Особенно заметное изменение доли атомов на поверхности проявляется при размерах частиц, меньших 100 нм.

Чтобы выразить долю атомов на поверхности частицы в процентах, формулу (10) следует представить в виде

$$\sigma = (\pi / N^{1/3}) \cdot 100 \%. \quad (11)$$

В работе требуется:

1. Определить по формуле (4) радиус (R) частиц (при $r = 0,1$ нм) и по формуле (11) – долю поверхностных атомов σ в частицах, состоящих из разного числа N атомов, указанного в таблице, и занести полученные данные в таблицу.

Соответствие между значениями N , R и σ

N	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9
R , нм						
σ , %						

2. Построить график зависимости $\sigma(R)$.

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить основные положения работы.
2. Проанализировать задание по работе.
3. Определить значения R и σ для разных значений N и занести полученные данные в таблицу.
4. Построить график зависимости $\sigma(R)$.
5. Проанализировать полученные результаты.
6. Составить отчет.

4. Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Общие сведения о характере зависимости доли поверхностных атомов от размеров наночастиц, а также характере влияния доли поверхностных атомов на активность наночастиц.
3. Таблица, отражающая соответствие между значениями N , R и σ .
4. График зависимости $\sigma(R)$.
5. Выводы.

5. Контрольные вопросы

1. Каков характер зависимости доли поверхностных атомов от размеров наночастиц?
2. Каков характер влияния доли поверхностных атомов на активность наночастиц?
3. Приведите примеры проявления высокой активности наночастиц.
4. Какова приблизительная величина радиуса одного атома?
5. Каковы приблизительные размеры наночастиц?

Рекомендуемая литература: [1–5].

3. Строение веществ в наноразмерном состоянии

Цель работы – изучение характера изменения свойств наночастиц в зависимости от размеров, в частности, изменения температуры плавления и спекания наночастиц, а также каталитических свойств наночастиц.

Магистрант должен знать: закономерности и возможности практического применения зависимости свойств наночастиц от размеров.

Магистрант должен уметь: анализировать экспериментальные зависимости изменения свойств наночастиц от размеров.

1. Основные положения

Температура плавления наночастиц

При уменьшении размеров частицы изменяются термодинамические характеристики ее материала, что особенно заметно, когда частица приобретает нанометровые размеры. Так, температура плавления наночастицы гораздо ниже, чем у образца обычного размера.

На графиках (рис. 1 и 2) показано, как изменяется температура плавления T_m алюминия и золота при уменьшении радиуса R наночастиц (на рис. 1 значения радиуса даны в ангстремах, $1\text{ \AA} = 0,1\text{ нм}$). Из данных рис. 1 и 2 видно, что T_m наночастиц может значительно уменьшаться по сравнению с образцом обычных размеров. Зависимости, аналогичные тем, которые показаны на рисунках, характерны для многих других металлов.

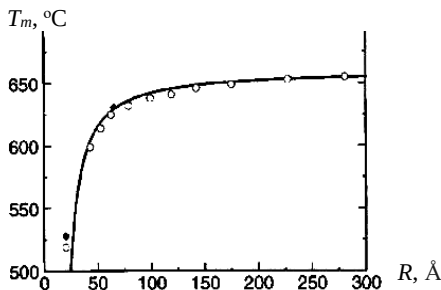


Рис. 1. График зависимости температуры плавления T_m наночастиц алюминия от радиуса R

Причиной понижения температуры плавления наночастиц является то, что атомы на поверхности всех кристаллов находятся в особых условиях, а доля таких «поверхностных» атомов у кристаллических наночастиц становится очень большой.

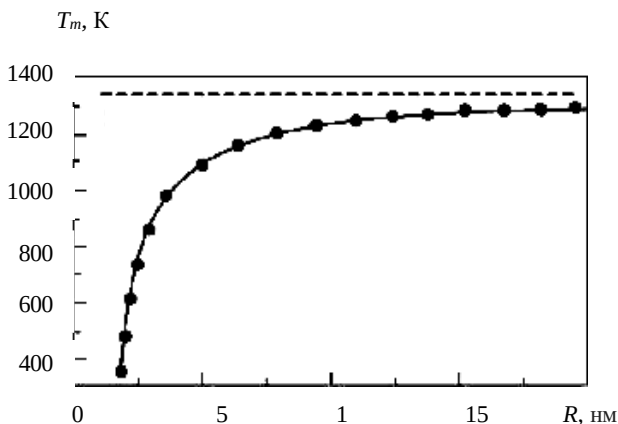


Рис. 2. График зависимости температуры плавления T_m наночастиц золота от радиуса R

Сделаем оценку доли «поверхностных» атомов для алюминия. В 1 см^3 алюминия содержится приблизительно $6 \cdot 10^{22}$ атомов. Для простоты будем считать, что атомы находятся в узлах кубической кристаллической решетки, тогда расстояние между соседними атомами в этой решетке будет равно приблизительно $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Соответственно, плотность атомов на поверхности составит $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Теперь рассмотрим кубик из алюминия с ребром 1 см . Число поверхностных атомов у него будет равно $36 \cdot 10^{14}$, число атомов внутри – $6 \cdot 10^{22}$. Таким образом, доля поверхностных атомов у такого алюминиевого кубика «обычных» размеров составляет ничтожно малую величину – всего $6 \cdot 10^{-8}$. Если сделать такие же вычисления для кубика из алюминия размером 5 нм , то окажется, что на поверхности такого «нанокубика» находится уже 12% всех его атомов. На поверхности кубика размером 1 нм находится больше 50% всех атомов.

Особые условия, в которых находятся атомы, расположенные на поверхности кристаллов, заключаются в том, что силы, заставляющие

их пребывать в узлах кристаллической решетки, не действуют на них снаружи. Поэтому поверхностные атомы относительно легко покидают решетку, и если это происходит, то сразу несколько поверхностных слоев атомов становятся свободными от кристаллической связи. В результате, на поверхности всех кристаллов образуется пленка жидкости. Толщина жидкой пленки на поверхности кристалла растет с температурой, так как более высокая тепловая энергия молекул вырывает из кристаллической решетки больше поверхностных слоев. Теоретические оценки и эксперименты показывают, что как только толщина жидкой пленки на поверхности кристалла начинает превышать $1/10$ размеров кристалла, вся кристаллическая решетка разрушается, и частица становится жидкой. Поэтому и температура плавления частиц постепенно падает с уменьшением их размера.

Процесс плавления наночастицы схематично показан на рис. 3.

При повышении температуры сначала плавится тонкий поверхностный слой при температуре плавления T_{sm} (рис. 3, б), затем, по мере приближения к температуре плавления T_m , расплавленный поверхностный слой утолщается (рис. 3, в), однако его толщина остается малой по сравнению с диаметром наночастицы вплоть до температуры T_m . При температуре T_m наночастица плавится целиком (рис. 3, г).

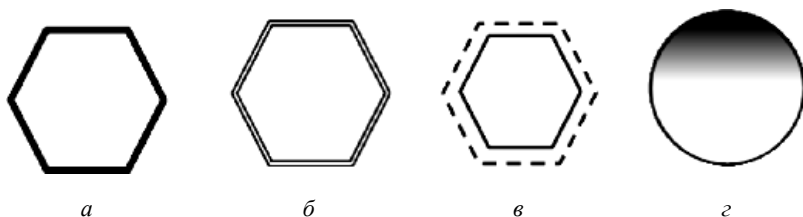


Рис. 3. Процесс плавления наночастицы:

a — исходная наночастица; b — наночастица при температуре плавления T_{sm} поверхностного слоя; $в$ — наночастица при промежуточной температуре $T_{sm} < T < T_m$; $г$ — расплавленная наночастица при температуре плавления T_m

Снижение температуры плавления наночастиц следует учитывать при производстве любых наноразмерных объектов. Например, размеры современных элементов электронных микросхем находятся в нанодиапазоне, поэтому понижение температуры плавления

кристаллических нанобъектов накладывает определенные ограничения на температурные режимы работы микросхем.

Температура спекания нанопорошков

Спекание нанопорошков – один из способов создания перспективных материалов. Большое количество экспериментов по спеканию нанопорошков показывает уменьшение температуры начала спекания – $(0,2-0,3)T_m$ по сравнению с микропорошками – $(0,5-0,8)T_m$ (здесь T_m – температура плавления массивного образца материала). Для разработки и производства нанопорошковых материалов и изделий на их основе необходимо иметь возможность рассчитать температуру начала спекания T_s нанопорошков. В частности, это позволяет выбрать интервал температур для спекания нанопорошков без существенного увеличения среднего размера наночастиц.

На рис. 4 показаны типичные зависимости T_s от среднего радиуса R наночастиц на примере спекания нанопорошков самария (Sm), кобальта (Co) и молибдена (Mo).

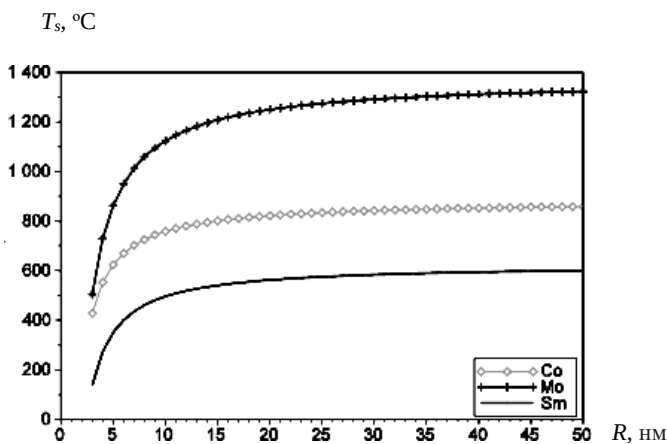


Рис. 4. Графики зависимости температуры начала спекания T_s нанопорошков от среднего радиуса R наночастиц

Следует отметить, что средний размер наночастиц подходит для определения величины T_s только в том случае, если распределение наночастиц по размерам узкое. Это обусловлено тем, что T_s уменьшается с уменьшением характерного размера наночастиц.

Следовательно, спекание нанопорошков активируется частицами с наименьшим характерным размером, разумеется, при их достаточно большом количестве в нанопорошке.

Это значит, что, например, нанопорошки кобальта, имеющие одинаковые средние размеры частиц, но сильно отличающиеся по ширине распределения частиц по размерам в диапазоне $R < 15$ нм, будут начинать спекаться при сильно различающихся температурах. Таким образом, распределение наночастиц по размерам влияет на T_s .

Обобщенная кривая спекания порошков используется на практике для прогнозирования и управления спеканием.

Грубодисперсные порошки, которые с трудом поддаются спеканию, могут быть превращены в материалы с высокой плотностью и прочностью путем использования добавок нанопорошков, активирующих процесс спекания. Добавление нанопорошка активирует спекание и увеличивает усадку прессовок. Поскольку нанопорошок представляет собой смесь наночастиц различного диаметра, то частично нанопорошок будет спекаться и уплотняться при более низких температурах. Активация спекания за счет добавления нанопорошков будет тем больше, чем больше будет доля наночастиц с меньшими размерами. Например, для активации процесса спекания грубодисперсного порошка железа использовали нанопорошок железа (средний диаметр частиц составлял 140 нм). Прессовки спекали в вакуумной печи при температурах $(0,40-0,85)T_{mFe}$ (здесь $T_{mFe} = 1538$ °С – температура плавления массивного образца железа). Время изотермической выдержки составляло 1 ч. Интенсивное уплотнение прессовок из нанопорошка железа начиналось при температуре $0,4T_{mFe}$, в отличие от образцов из грубодисперсного порошка, заметная усадка которых наблюдалась только при температуре выше $0,6T_{mFe}$. При температуре $0,5T_{mFe}$ прессовки из нанопорошка спекались до относительной плотности 94 %, которая не достигалась при спекании обычного порошка даже при температуре $0,85T_{mFe}$.

С увеличением температуры увеличивается характерный размер наночастиц, активирующих процесс спекания нанопорошка. Соответственно, растет и плотность образца после спекания. Спекание смесей порошков можно оптимизировать путем подбора нанопорошков разной дисперсности. Повышения качества получаемых

изделий можно также добиться, контролируя распределение частиц нанопорошка по размерам.

Каталитические свойства наночастиц

Катализ широко используется в производстве разнообразных химических продуктов, включая полимерные материалы, топлива для двигателей, моющие средства, красители, лекарственные препараты и т. д., а также для очистки отработанных газов.

Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, гетерогенный – образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества.

В гетерогенном катализе молекулы веществ, участвующих в реакции, адсорбируются на каталитически активных поверхностях твердых тел. Химические связи, разорванные и сформированные на поверхности, в конечном итоге реализуются в жидкой или газовой фазе. Многие из гетерогенных каталитических процессов базируются на наночастицах каталитически активных материалов, фиксированных на пористой структуре. Эффект от использования наночастиц обусловлен большой контактной поверхностью между активным материалом катализатора и окружающим газом или жидкостью, благодаря чему каталитический материал используется наиболее эффективно.

Однако увеличение площади поверхности не является единственной причиной использования наночастиц в гетерогенном катализе. Так, золото обычно рассматривается как химически инертное вещество, но в 1987 г. было установлено, что наноразмерные (меньше 5 нм) частицы золота могут быть очень эффективными катализаторами. Это однозначно показывает, что каталитические свойства определенного материала могут сильно зависеть от размера частиц. В ряде случаев каталитическое участие наночастиц золота позволяет значительно снизить температуру реакции по сравнению с существующими процессами, что является многообещающим фактором для формирования энергосберегающих процессов.

Важной в экологическом отношении проблемой является разработка катализаторов окисления монооксида углерода CO до диоксида углерода CO₂. Это связано с тем, что по суммарной массе CO

занимает первое место среди газов-загрязнителей и входит в состав фотохимического смога, загрязняющего воздух в крупных городах с развитой промышленностью и большим количеством транспорта. Высокое содержание СО в атмосфере городов способствует росту сердечно-сосудистых заболеваний среди городского населения, так как сердце, вынужденное перегонять в более жестком ритме отравленную карбоксигемоглобином кровь, подвергается значительным нагрузкам.

Окисление СО происходит в присутствии катализаторов. Среди них особенно эффективным каталитическим действием обладают наночастицы золота, что подтверждается экспериментальными данными по каталитической активности окисления СО как функции размера наночастиц золота при использовании оксида алюминия Al_2O_3 в качестве материала матрицы (рис. 5). Параметром каталитической активности (активности катализатора) является величина *TOF* (*turn over frequency*) – максимальное количество молекул (молей) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре (на одной молекуле, одном моле) катализатора. Как видно из данных рис. 5, каталитическая активность окисления СО сильно зависит от размера наночастиц золота и является весьма значительной только тогда, когда частицы имеют размеры менее 5 нм.

2. Методические указания

В работе предлагается проанализировать экспериментальных зависимостей изменения свойств наночастиц от размеров, показанных на рис. 1, 2, 4 и 5.

Температура плавления наночастиц

На основе анализа представленных на рис. 1 и 2 графиков зависимостей температуры плавления T_m наночастиц алюминия и золота от радиуса R требуется:

- 1) указать T_m частиц алюминия с радиусами 5 нм и 150 Å;
- 2) указать радиус частиц алюминия, выше которого T_m практически не изменяется и становится такой же, как у образцов алюминия обычного размера;
- 3) определить, на сколько градусов меньше T_m у наночастицы алюминия с радиусом 3 нм, чем у образца алюминия обычного размера;

4) определить, на сколько процентов меньше T_m у наночастицы алюминия с радиусом 5 нм, чем с радиусом 125 Å;

5) определить, на сколько градусов меньше T_m у образца алюминия обычного размера, чем у образца золота обычного размера;

6) определить, во сколько раз меньше T_m у наночастицы алюминия с радиусом 50 Å, чем у наночастицы золота с радиусом 4 нм;

7) указать радиусы наночастиц алюминия и золота, которым соответствует значение $T_m = 600$ °С, и определить, какой из них больше другого и во сколько раз.

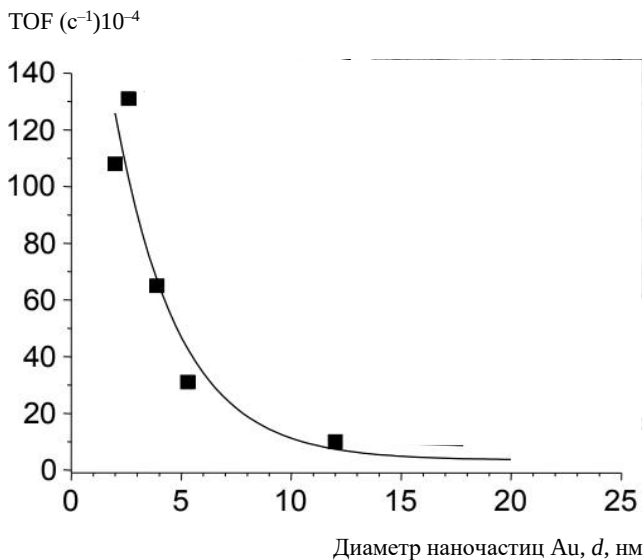


Рис. 5. График зависимости каталитической активности от размера частицы золота в реакции окисления CO

Температура спекания наночастиц

На основе анализа представленных на рис. 4 графиков зависимостей температуры начала спекания T_s нанопорошков разных металлов (кобальта, молибдена и самария) от среднего радиуса R наночастиц требуется:

1) определить, на сколько градусов уменьшается T_s нанопорошков разных металлов при изменении среднего радиуса наночастиц от 15 нм до 50 Å;

2) определить, на сколько нанометров уменьшается средний радиус наночастиц молибдена при уменьшении соответствующих ему значений T_s нанопорошка от 1200 °C до 600 °C;

3) определить, на сколько процентов уменьшается T_s нанопорошка самария при изменении среднего радиуса наночастиц от 20 до 10 нм.

Каталитическая активность наночастиц

На основе анализа представленного на рис. 5 графика зависимости каталитической активности от размера наночастиц золота в реакции окисления СО требуется:

1) указать значения каталитической активности для наночастиц золота диаметром 3 нм и радиусом 50 Å;

2) указать радиус частиц золота, выше которого их каталитическая активность практически не изменяется и становится такой же, как у образцов золота обычного размера;

3) определить, во сколько раз увеличивается каталитическая активность при уменьшении диаметра наночастиц золота от 5 до 3 нм и от 100 до 50 Å.

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить основные положения работы.
2. Проанализировать задание по работе.
3. Выполнить задания по изучению изменения свойств наночастиц в зависимости от размеров.
4. Проанализировать полученные результаты.
5. Составить отчет.

4. Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткие сведения об изменении свойств наночастиц в зависимости от размеров.
3. Краткое описание порядка выполнения заданий по изучению изменения свойств наночастиц в зависимости от размеров с указанием численных значений полученных результатов.
4. Выводы.

5. Контрольные вопросы

1. В чем проявляются размерные эффекты наночастиц?
2. Как связано проявление размерных эффектов наночастиц с особенностями их структурного строения?
3. Каков характер изменения температуры плавления наночастиц в зависимости от их размеров?
4. Каков характер изменения температуры спекания нанопорошков в зависимости от размеров наночастиц?
5. Каков характер изменения каталитической активности наночастиц в зависимости от их размеров?

Рекомендуемая литература: [1–5].

4. Модели образования и специфические свойства наночастиц

Цель работы – практическое освоение методик анализа структуры углеродных наноматериалов; изучение структурных особенностей углеродных наноматериалов.

Магистрант должен знать: методики анализа структуры углеродных наноматериалов; разновидности углеродных наноматериалов, их размерные и структурные характеристики и связанные с ними особенности проявления свойств.

Магистрант должен уметь: анализировать структуру наноматериалов.

1. Основные положения

Углерод: общая характеристика. Углерод – химический элемент, в Периодической таблице расположен под порядковым номером 6, имеет атомную массу 12. Обозначение – С (лат. *carboneum*).

Углерод находится в природе в свободном состоянии (в виде графита и алмаза), а также в составе разнообразных соединений. Основная масса углерода сосредоточена в природных карбонатах (известняк, доломит), горючих ископаемых (уголь, горючие сланцы, нефть), горючих природных газах (метан), торфе, битуме. В атмосфере и гидросфере он находится в составе диоксида углерода. Также он содержится в организмах растений и животных.

Аллотропные модификации углерода. Аллотропия – это существование одного и того же химического элемента в виде двух и более простых веществ, различных по строению и свойствам, так называемых аллотропных модификаций или форм. Углерод имеет несколько аллотропных модификаций, которые по своим свойствам резко отличаются друг от друга. Основными аллотропными модификациями углерода являются графит, алмаз, графен, фуллерены, нанотрубки, нановолокна.

Графит – минерал, в кристаллической структуре которого атомы углерода связаны между собой прочными химическими связями и формируют шестиугольные кольца, образующие, в свою очередь, прочную сетку, похожую на пчелиные соты. Сетки атомов графита располагаются друг над другом слоями. Расстояние между атомами, находящимися в вершинах правильных шестиугольников,

равно 0,142 нм, между слоями – 0,335 нм. Слои слабо связаны между собой. Такая структура графита – прочные слои углерода, слабо связанные между собой, – определяет его специфические свойства: низкую твердость и способность легко расслаиваться на мельчайшие чешуйки.

Алмаз – минерал, в кристаллической структуре которого каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Такая структура определяет свойства алмаза как самого твердого из известных минералов.

Наноалмазы представляют собой нанокристаллы размерами преимущественно 2–8 нм, имеющие кристаллическую структуру типа алмаза.

Получают наноалмазы в основном методом детонационного синтеза. При взрыве смеси тротила и гексогена в отсутствие кислорода создаются температура выше 3000 °С и давление более 200 тыс. атм. В этих условиях более устойчивой формой углерода оказывается алмаз, а не графит. Длительность реакции составляет 100–500 наносекунд (нс) – за столь малый промежуток времени крупные кристаллы алмаза не успевают сформироваться, поэтому большинство кристаллов представляют собой наночастицы. Для удаления графита полученную смесь нагревают до 250 °С со смесью концентрированных азотной и серной кислот. Кислоты-окислители растворяют графит, но не действуют на алмаз. Чистота получаемых наноалмазов достигает 99,5 %.

Другой распространенный метод получения наноалмазов – химическое осаждение из газовой фазы. Алмаз осаждается на подложке (из кремния) в результате разложения углеводородов (метана и ацетилена) или более сложных органических соединений при нагревании до 600 °С–800 °С. При химическом осаждении на подложке получают тонкие алмазные пленки.

Графен представляет собой слой атомов углерода, соединенных посредством химических связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку (в литературе также встречается другое название графена – монослой графита).

Методы синтеза графена: 1) механическое отслаивание; 2) термическое испарение поверхности карбида кремния (SiC); 3) сегрегация углерода на поверхность из объема; 4) крекинг углеродсодержащих газов.

Механическое отслаивание – метод, основанный на слабой связи между графитовыми слоями в монокристалле графита. Сначала монокристалл графита помещают на липкую ленту (скотч) и отслаивают некоторый графитовый слой. Затем другой лентой скотча раз за разом отслаивают слои до тех пор, пока не будет получен достаточно тонкий слой на одной из липких лент. После отслаивания скотч прижимают к подложке. С помощью такого подхода был впервые получен графен на изолирующей подложке (SiO_2). На поверхности подложки остаются тонкие пленки графита, среди которых встречается графен.

Термическое испарение поверхности карбида кремния (SiC) – метод, основанный на нагреве при значениях температуры свыше 1100°C поверхности монокристалла карбида кремния. При этом из поверхностного слоя испаряются атомы кремния, оставшиеся атомы углерода формируют упорядоченную графитоподобную структуру.

Сегрегация углерода на поверхность из объема – метод, основанный на росте упорядоченных углеродных структур за счет наличия избыточной концентрации атомов углерода, растворенного в объеме, который превышает пороговый уровень растворимости. При определенных температурах возможна сегрегация части углерода на поверхность с образованием упорядоченных углеродных структур.

Крекинг углеродсодержащих газов – метод, основанный на формировании графенового монослоя посредством каталитического разложения молекул углеводородов на поверхности никеля (Ni) при значениях температуры подложки 500°C – 600°C с одновременным растворением атомов углерода в объеме никелевой пленки. Последующее понижение температуры подложки до комнатной приводит к сегрегации и накоплению атомов углерода на поверхности пленки никеля. Выделение монослойного углеродного покрытия при понижении температуры обусловлено ограниченной растворимостью атомов углерода в объеме никеля.

Фуллерены представляют собой полые сферические или эллипсоидные структуры размером около 1 нм, составленные из пяти- и шестиугольных граней, в вершинах которых расположены атомы углерода.

Фуллерены получают путем возгонки и десублимации графита в электрической дуге, горящей между графитовыми электродами

в потоке инертного газа. Более эффективным методом получения фуллеренов является термическое разложение графита. При нагревании графита разрывается связь между отдельными слоями графита, но не происходит разложение испаряемого материала на отдельные атомы. При этом испаряемый слой состоит из отдельных фрагментов, представляющих собой комбинацию шестиугольников. Из этих фрагментов и строятся фуллерены. Для разложения графита при получении фуллеренов используются резистивный и высокочастотный нагрев графитового электрода, сжигание углеводородов, лазерное облучение поверхности графита, испарение графита сфокусированным солнечным лучом.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой полые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров (при этом существуют технологии, позволяющие сплести их в нити неограниченной длины), состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку графеновых плоскостей.

Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой цилиндрические структуры диаметром 20–60 нм и длиной от долей микрометра до нескольких микрометров, состоящие из сложенных стопкой слоев графена в виде конусов, «чашек» или пластин.

УНТ – нитевидные углеродные наночастицы с протяженными внутренними полостями, в то время как УНВ – нитевидные углеродные наночастицы без протяженных внутренних полостей.

Существуют два основных способа получения УНТ и УНВ: 1) возгонка-десублимация графита, которая осуществляется с использованием электродугового, лазерного или резистивного нагревания, а также солнечных концентраторов-нагревателей и 2) каталитический пиролиз углеводородов – этот способ является наиболее перспективным, т. к. позволяет получать углеродные наноматериалы в большом количестве.

2. Методические указания

1. В таблице указаны различные аллотропные модификации углерода, на рис. 1 представлены в произвольном порядке схематические изображения структуры этих модификаций.

В работе требуется установить для различных аллотропных модификаций углерода соответствующие им схематические изображения

структуры, показанные на рис. 1, и занести в таблицу позиции, которыми они обозначены.

Таблица

Аллотропные модификации углерода и их структура

Аллотропные модификации углерода	Структура аллотропных модификаций углерода (позиция на рис. 1)
Графит	
Алмаз	
Фуллерены	
Нанотрубки	
Нановолокна	
Графен	

2. На рис. 2–5 показаны типовые микроизображения аллотропных наномодификаций углерода.

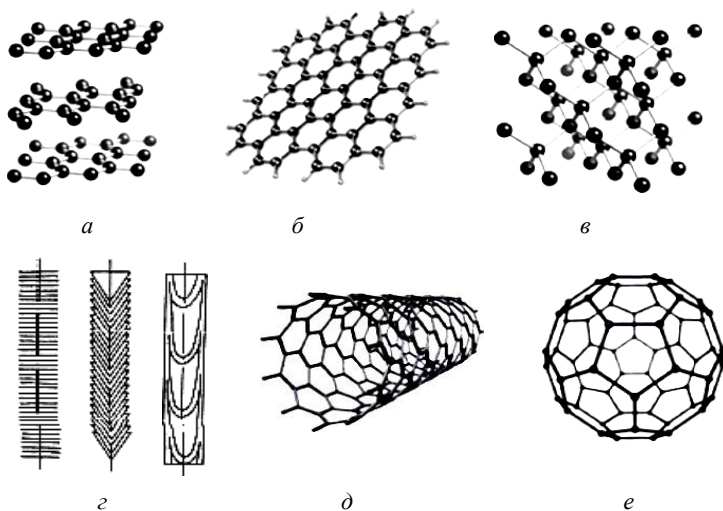


Рис. 1. Схематические изображения кристаллической структуры аллотропных модификаций углерода

В работе требуется, используя технику измерительных накладных сеток, определить средние значения структурных элементов аллотропных модификаций углерода, а именно: средний размер нанодiamondов (рис. 2); средний размер ячеек графена (рис. 3); средний диаметр УНТ (рис. 4) и УНВ (рис. 5).

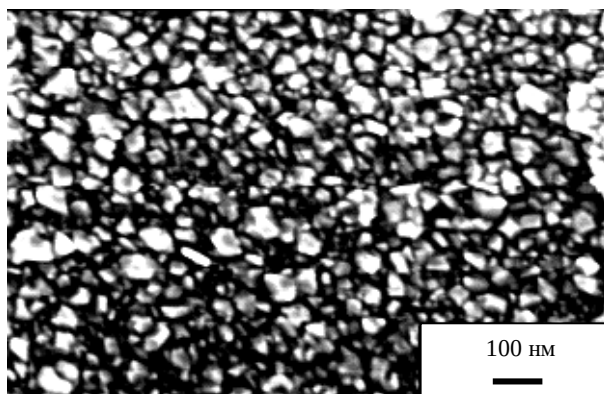


Рис. 2. Микроизображение нанодiamondов, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

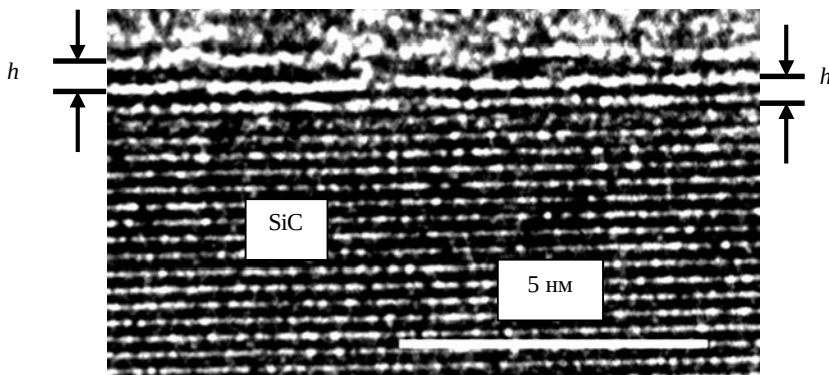


Рис. 3. Микроизображение поперечного среза двойного слоя графена, нанесенного на идеально плоскую поверхность подложки из карбида кремния с помощью метода высокотемпературной сублимации графита.

Микроизображение получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Двойной слой графена показан в виде светлых горизонтальных полосок в верхней части фотографии.

Толщина h одиночных слоев графена обозначена стрелками

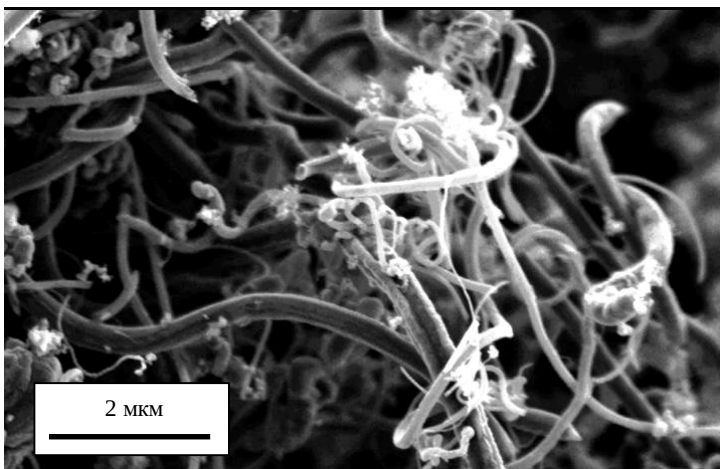


Рис. 4. Микроизображение углеродных нанотрубок, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

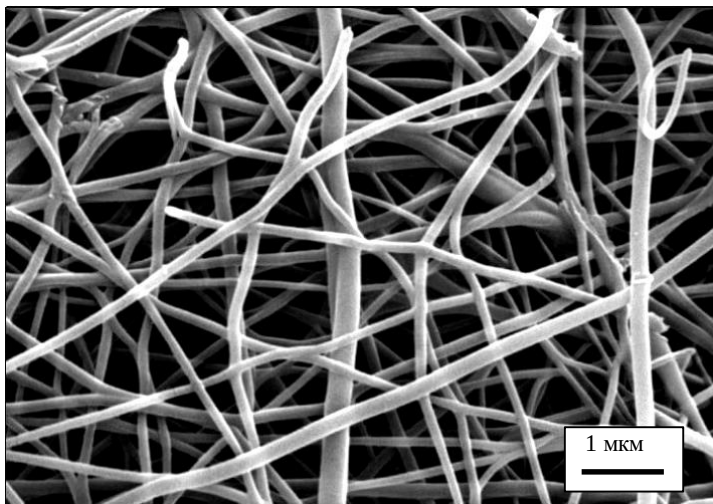


Рис. 5. Микроизображение углеродных нановолокон, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

Для выполнения работы необходимо использовать измерительные накладные сетки. При определении средних размеров структурных элементов определенного вида сначала выделяется совокупность

из N ($5 < N < 10$) анализируемых элементов в плоскости микроизображения (или его отдельного участка). Затем подсчитывается число n_1 делений сетки, охватывающих какой-либо один анализируемый элемент. Аналогичным образом определяются средние значения $n_2, n_3, \dots, n_N$ для других анализируемых элементов.

Средний размер L всех анализируемых структурных элементов определяется по формуле

$$L = nl / M,$$

где $n = (n_1 + n_2 + \dots + n_N) / N$;

l – цена деления сетки;

M – масштаб микроизображения (отношение размера изображения к размеру изображаемого объекта).

Все измеренные значения и проведенные расчеты отражаются в отчете.

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить основные положения работы.
2. Проанализировать задание по работе.
3. Выполнить качественный анализ микроструктуры покрытий.
4. Выполнить количественный анализ микроструктуры покрытий.
5. Проанализировать полученные результаты.
6. Составить отчет.

4. Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Общие сведения о структурных особенностях аллотропных модификаций углерода.
3. Таблица, отражающая соответствие между аллотропными модификациями углерода и схематическими изображениями их структуры.
4. Краткое описание порядка определения параметров микроструктуры аллотропных модификаций углерода с указанием полученных численных значений параметров.
5. Выводы.

5. Контрольные вопросы

1. Что называется аллотропией?
2. Назовите основные аллотропные модификации углерода.
3. Каковы структурные особенности основных аллотропных модификаций углерода?
4. Каковы методы получения наноразмерных аллотропных модификаций углерода?
5. Приведите примеры методов исследования структуры наноразмерных аллотропных модификаций углерода.

Рекомендуемая литература: [1–5].

5. Химические и физические подходы при получении наноструктур и наноматериалов разной размерности

Цель работы – практическое освоение методик анализа структуры консолидированных наноматериалов; изучение структурных особенностей консолидированных наноматериалов.

Магистрант должен знать: методики анализа структуры консолидированных наноматериалов; разновидности консолидированных наноматериалов, их размерные и структурные характеристики и связанные с ними особенности проявления свойств.

Магистрант должен уметь: анализировать структуру наноматериалов.

1. Основные положения

Существуют различные виды наноматериалов, каждый из которых характеризуется присущей ему спецификой структуры и, соответственно, свойств. Наноматериалы подразделяются по степени структурной сложности на наночастицы и наноструктурные материалы.

Наночастицы представляют собой наноразмерные комплексы определенным образом взаимосвязанных атомов или молекул. К ним относятся кристаллические наночастицы (нанокристаллы), фуллерены, состоящие из атомов углерода, образующих структуру в виде сфероподобного каркаса, и углеродные нанотрубки, состоящие из атомов углерода, образующих структуру в виде цилиндрического каркаса.

Наноструктурные материалы представляют собой ансамбли наночастиц. В таких материалах наночастицы играют роль структурных элементов. По характеру взаимосвязи наночастиц наноструктурные материалы подразделяются на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии.

Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом. К консолидированным наноматериалам относятся нанокристаллические материалы,

наноккомпозиты (матричные и слоистые) и нанопористые материалы. Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с нано- размерной дисперсной фазой. К нанодисперсиям относятся указанные выше матричные наноккомпозиты и нанопористые материалы, а также нанопорошки, наносuspensions, наноэмульсии и наноаэрозоли.

Консолидированные наноматериалы имеют особый практический интерес, поскольку они могут применяться в качестве конструкционных материалов, предназначенных для изготовления деталей машин и сооружений, воспринимающих силовую нагрузку.

2. Методические указания

Для выполнения работы предоставляются набор печатных фотоизображений структуры консолидированных наноматериалов и комплект измерительных накладных сеток.

В работе требуется выполнить количественный анализ структуры наноматериалов, представленной на фотографиях, с использованием техники измерительных накладных сеток.

Для определения среднего размера структурных элементов определенного вида сначала выделяется совокупность из N анализируемых элементов в плоскости всего микроизображения (или его отдельного участка).

Затем подсчитываются числа $n_{1(1)}$ и $n_{1(2)}$ делений сетки, охватывающих какой-либо один анализируемый элемент в двух взаимно перпендикулярных направлениях, характерных для данного элемента с учетом особенностей его конфигурации, после чего определяется среднее значение этих чисел:

$$n_1 = (n_{1(1)} + n_{1(2)}) / 2.$$

Аналогичным образом определяются средние значения $n_2, n_3, \dots, n_N$ для других анализируемых элементов.

Средний размер L всех анализируемых элементов определяется по формуле

$$L = nl / M,$$

где $n = (n_1 + n_2 + \dots + n_N) / N$;

l – цена деления сетки;

M – масштаб микроизображения (отношение размера изображения к размеру изображаемого объекта).

Для определения объемного содержания структурных элементов определенного вида сначала выделяется совокупность из N анализируемых элементов в плоскости всего микроизображения (или его отдельного участка).

Затем подсчитываются числа $k_1, k_2, \dots, k_N$ клеток сетки, охватывающих каждый из анализируемых элементов, после чего определяется суммарное значение этих чисел:

$$k = k_1 + k_2 + \dots + k_N.$$

Далее подсчитывается число K клеток сетки, охватывающих поле всего микроизображения (или его отдельного участка).

Объемное содержание γ всех анализируемых элементов определяется по следующей формуле:

$$\gamma = k / K.$$

По результатам проведенных исследований следует описать порядок определения количественных характеристик макроструктуры с указанием их численных значений.

Количественный анализ структуры наноматериалов выполняется в соответствии с предлагаемыми преподавателем индивидуальными заданиями (с учетом особенностей исследуемых структур). Типичными структурными параметрами, численные значения которых подлежат определению, являются: средний размер наночастиц или нанопор, их распределение по размерам; содержание армирующих включений и т. д.

1. Нанокристаллические материалы

Задание 1.1

Тонкие нанокристаллические пленки селенида меди(I) (Cu_{2-x}Se) применяются в солнечной энергетике, микро- и оптоэлектронике. Такие пленки толщиной 100–400 нм получают методом химическо-

го осаждения.

На рис. 1.1 представлена структура тонкой пленки Cu_{2-x}Se .

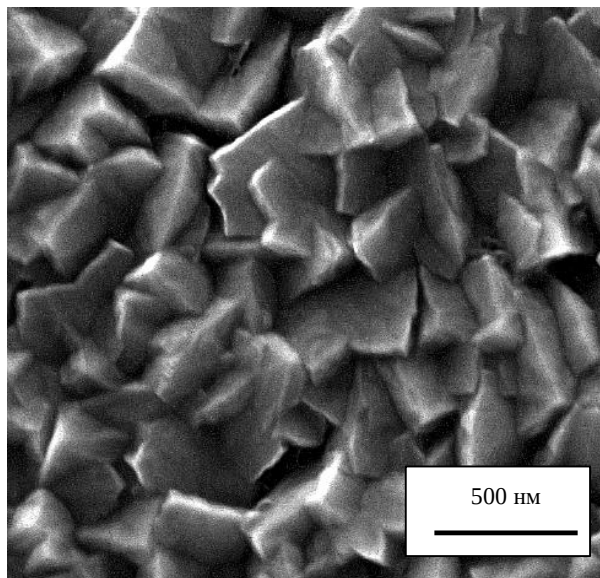


Рис. 1.1. Электронно-микроскопическое изображение тонкой пленки Cu_{2-x}Se , полученной методом химического осаждения

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 1.2

Тонкие нанокристаллические покрытия оксидов металлов на поверхности изделий выполняют защитные функции при их эксплуатации при высоких (выше $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) значениях температуры в кислородсодержащей атмосфере, что делает перспективным их использование для создания авиационной и ракетной техники, катализаторов, химического оборудования.

На рис. 1.2 показана поверхность тонкого нанокристаллического покрытия оксида циркония (ZrO_2), сформированного с помощью золь-гель технологии, которая заключается в получении золя с последующим переводом его в гель. Золь представляет собой

высокодисперсную коллоидную систему (коллоидный раствор) с жидкой или газообразной дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде капелек жидкости, пузырьков газа или мелких твердых частиц, размер которых лежит в пределах от 1 до 100 нм. В свою очередь, гель представляет собой структурированную систему, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

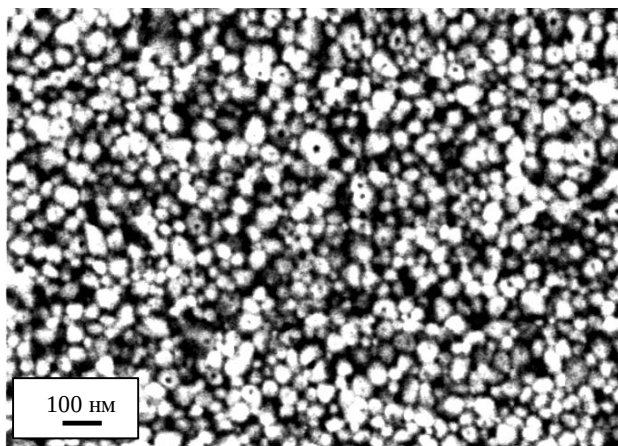


Рис. 1.2. Поверхность тонкого нанокристаллического покрытия оксида циркония (ZrO_2), сформированного золь-гель методом. Микроизображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 1.3

Жаропрочные нанокристаллические никелевые сплавы применяются для изготовления турбинных лопаток стационарных газотурбинных установок, длительно работающих в широких интервалах температур и напряжений.

На рис. 1.3 показана нанокристаллическая структура пера турбинной лопатки из жаропрочного никелевого сплава ЧС-70, сформированная в результате деформации сдвигом под высоким давлением.

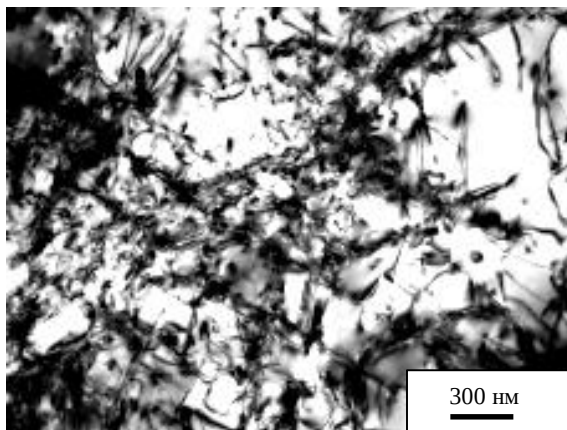


Рис. 1.3. Структура пера турбинной лопатки из жаропрочного никелевого сплава ЧС-70. Микроизображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 1.4

На рис. 1.4 представлена структура нанокерамики из ниобата висмута (BiNbO_4).

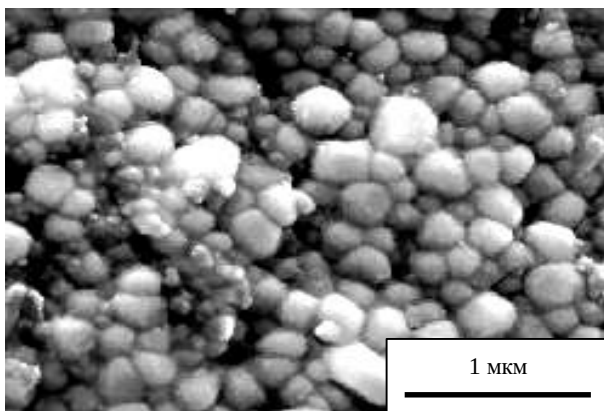


Рис. 1.4. Структура нанокерамики из ниобата висмута

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер наночастиц с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 1.5

На рис. 1.5 представлена микроструктура нанокристаллической меди.

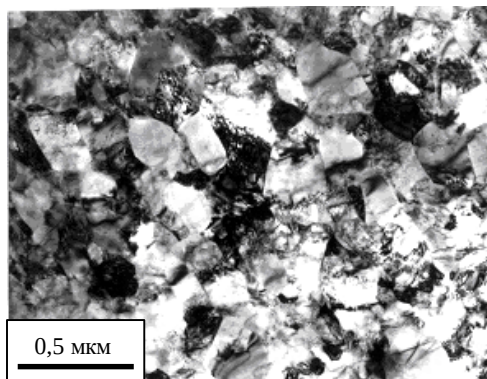


Рис. 1.5. Микроструктура нанокристаллической меди

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 1.6

На рис. 1.6 представлена структура газоплотной нанокерамики из диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3).

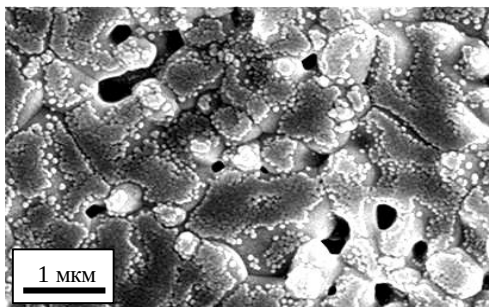


Рис. 1.6. Структура нанокерамики из диоксида циркония

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанопор с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 1.7

Нанокристаллическая оксидная керамика на основе оксида алюминия Al_2O_3 применяется в качестве конструкционного материала благодаря ее высокой твердости, стойкости к абразивному износу и коррозии при высоких температурах. Ее получают магнитно-импульсным прессованием и последующим спеканием слабо агломерированных керамических нанопорошков.

На рис. 1.7 представлена микроструктура нанокерамики Al_2O_3 .

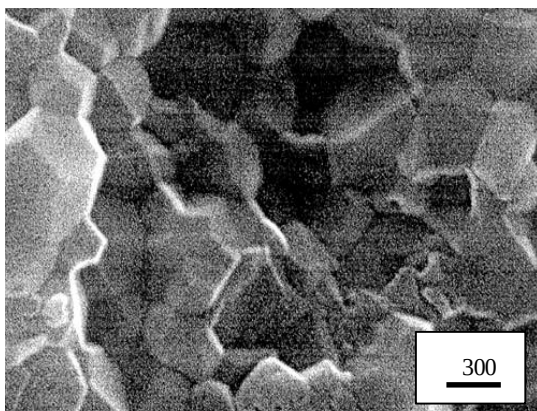


Рис. 1.7. Микроструктура излома нанокристаллической керамики на основе оксида алюминия Al_2O_3 , полученной прессованием и последующим спеканием нанопорошков. Микроизображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 1.8

Нанокристаллическая керамика на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) является перспективным пьезокерамическим материалом. Компактные керамические образцы ЦТС получают путем спекания нанокристаллического порошка $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (средний

размер частиц – 25 нм) при значении температуры около 900 °С, что на 300 °С–350 °С ниже, чем по традиционной керамической технологии. Консолидация нанокристаллического порошка при спекании приводит к появлению больших, микрометровых, зеренных образований. Последние образуются не в результате нормального диффузионного роста нанокристаллических частиц, а путем объединения многих (10^3 – 10^4) нанокристаллитов, которые изменяют свои ориентации путем проскальзываний и поворотов. В результате в керамике создается двухуровневая зеренная структура, состоящая из наноразмерных кристаллитов и микрокристаллических зерен.

На рис. 1.8 показаны последовательные стадии роста зерен при спекании нанокристаллического порошка ЦТС.

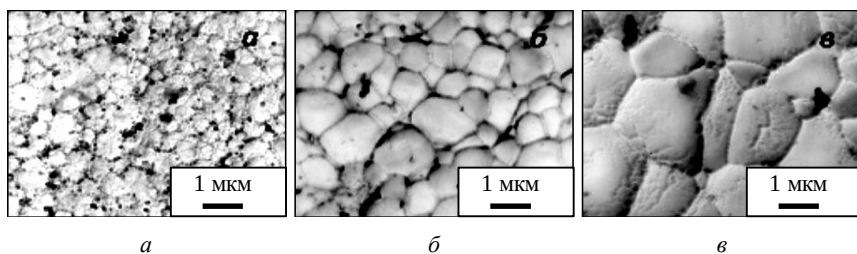


Рис. 1.8. Формирование и рост микрокристаллических зерен при спекании нанокристаллического порошка ЦТС при 850 °С. Время выдержки, мин: а – 30; б – 60; в – 180

Требуется на основе анализа микроизображений определить средний размер нанозерен на разных стадиях спекания с использованием техники измерительных накладных сеток.

2. Наноккомпозиты

Задание 2.1

Полимеры, армированные микро-, наночастицами оксида алюминия Al_2O_3 , представляют собой жесткий, легкий и эластичный материал, из которого можно эффективно создавать детали автомобилей и самолетов, а также импланты костей и зубов. Подобные материалы встречаются в природе. Так, раковины, кости и зубная эмаль состоят из жестких керамических наночастиц, которые

встроены внутри полимерной матрицы. Такие композиционные наноматериалы сочетают прочность керамики со способностью полимеров растягиваться.

На рис. 2.1 представлены структуры природных и искусственных полимерных нанокомпозитов, армированных керамическими наночастицами вытянутой формы.

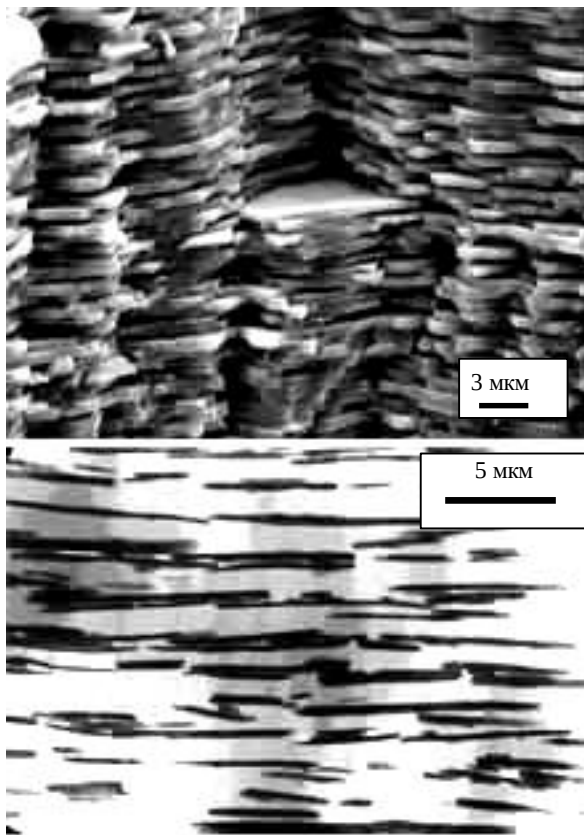


Рис. 2.1. Структуры природных и искусственных полимерных нанокомпозитов: сверху: поперечное сечение природной жемчужной раковины (перламутра), на котором видны частицы карбоната кальция, организованные слоями, ограниченными друг от друга биополимером; снизу: оперечное сечение искусственной жемчужной раковины (перламутра), созданной путем диспергирования частиц оксида алюминия в биополимерном хитозане

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний поперечный размер армирующих наночастиц с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 2.2

На рис. 2.2 представлена структура матричного нанокompозита на основе полиэтилена с включениями наночастиц железа.

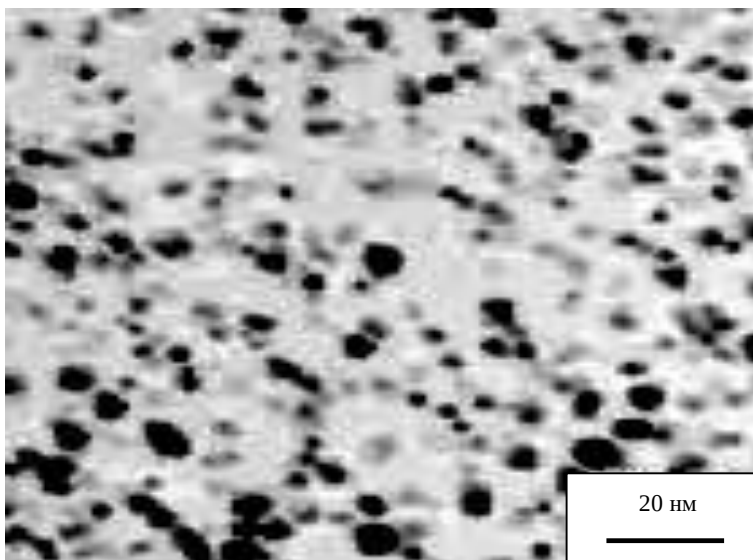


Рис. 2.2. Структура металлополимерного нанокompозита

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер армирующих наночастиц с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 2.3

В последнее время возрос интерес к нанокompозитным материалам, содержащим наночастицы серебра, которые обладают высокими бактерицидными свойствами. Однако общая проблема для всех наночастиц – коагуляция, в результате которой их уникальные свойства исчезают. Решение проблемы коагуляции возможно путем заключения наночастиц в полимерную матрицу.

На рис. 2.3 показана структура пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт, тефлон), в которую внедрены наночастицы серебра. Такая структура была получена в результате совместного осаждения из двух разных источников полимера и металла. Осажденные металлополимерные нанокомпозиты были исследованы на бактерицидные свойства. Исследования проводились на четырех штаммах микроорганизмов *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*. Было установлено практически полное уничтожение микроорганизмов из первых трех штаммов, для четвертого штамма получен бактериостатический эффект, т. е. остановлена репродукция микроорганизмов.

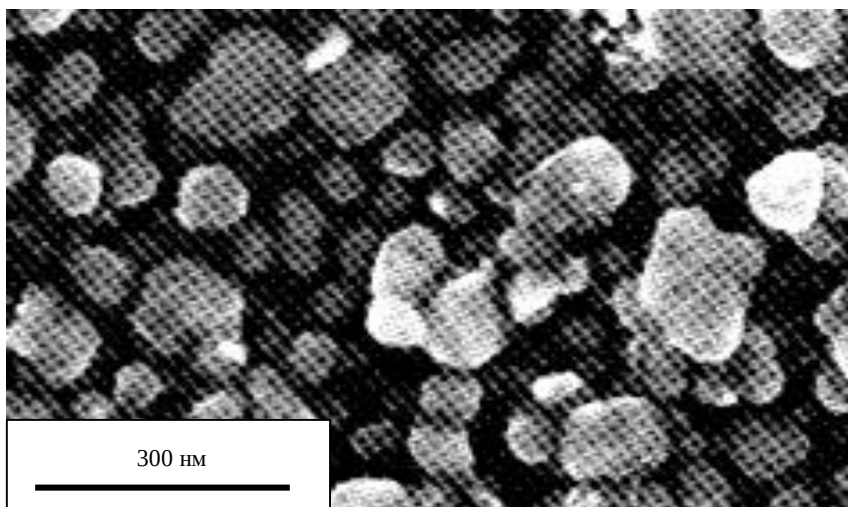


Рис. 2.3. Структура полимерной пленки, содержащей частицы серебра

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер армирующих наночастиц с использованием техники измерительных накладных сеток.

Задание 2.4

Отличительной особенностью нанопорошков, включая наноалмазы, является их агломерация. Размещение агломератов, обладающих пониженной прочностью, в металлической матрице приводит

к снижению прочностных показателей. Именно поэтому весьма актуальны исследования, направленные на разработку композитов с неагломерированными упрочняющими частицами, позволяющими повысить уровень механических характеристик.

На рис. 2.4 представлено микроизображение неагломерированных наноалмазных частиц, распределенных в металлической матрице Al-Cu.

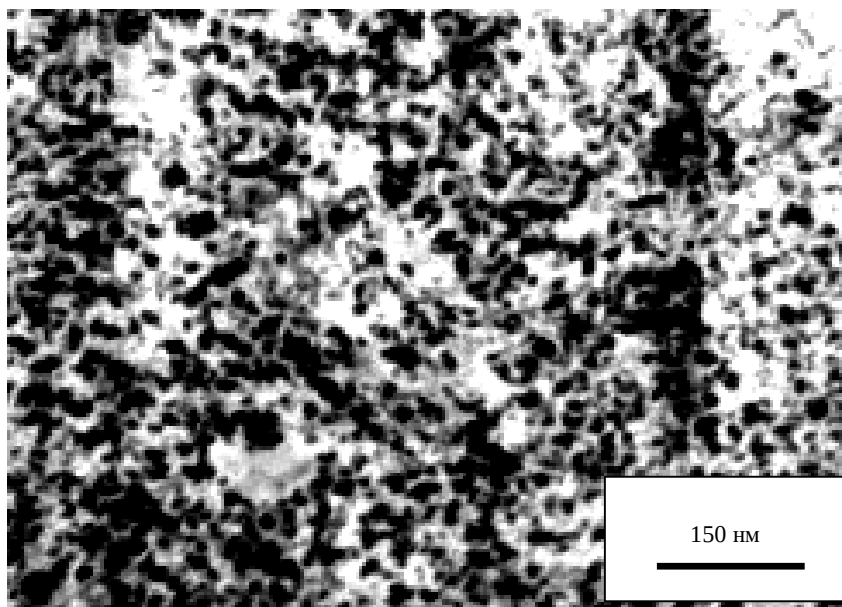


Рис. 2.4. Структура неагломерированных наноалмазных частиц, равномерно распределенных в металлической матрице Al-Cu

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер наночастиц с использованием техники измерительных накладных сеток.

3. Нанопористые материалы

Задание 3.1

На рис. 3.1 представлено микроизображение поликарбонатной нанопористой мембраны.

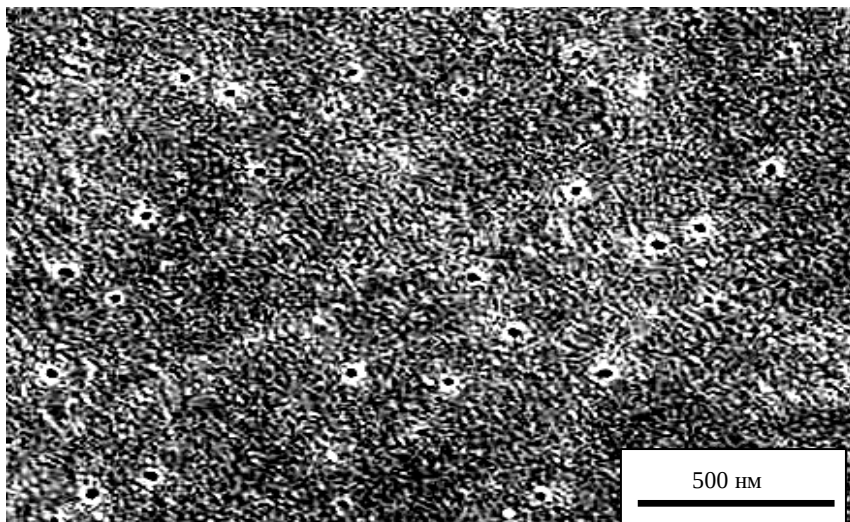


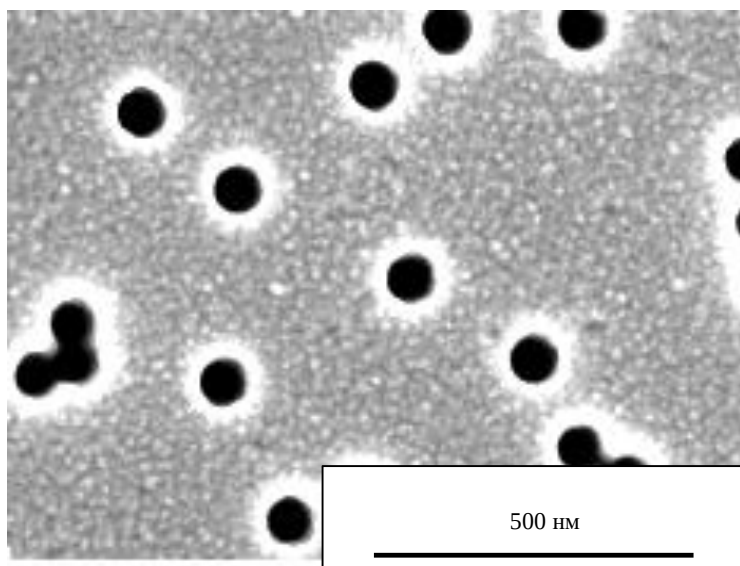
Рис. 3.1. Структура поликарбонатной нанопористой мембраны

Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанопор и средний диаметр каналов с использованием техники измерительных накладных сеток.

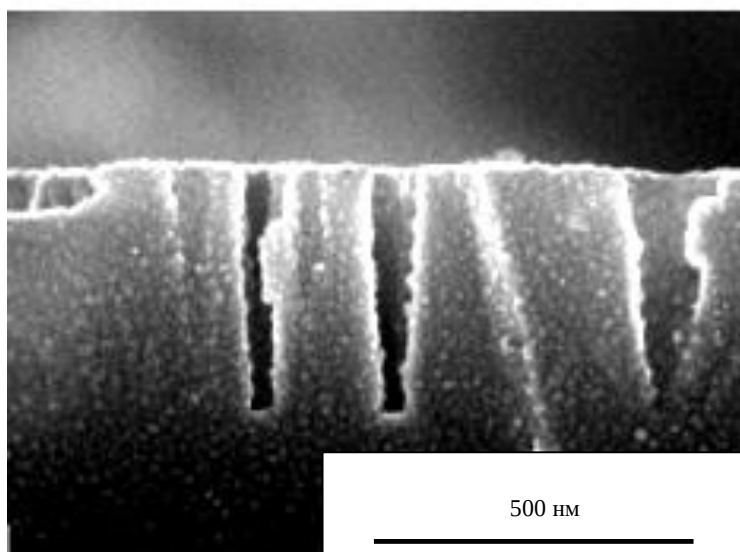
Задание 3.2

Нанопористый SiO_2 может эффективно применяться в качестве шаблона для создания массивов металлических и полупроводниковых нанокластеров и нанопроволок при разработке приборов нанoeлектроники, при изготовлении активных элементов биосенсоров, а также при разработке трековых мембран с повышенной термической и химической стойкостью.

В практическом отношении интересно получать слои SiO_2 с цилиндрическими каналами. При обработке образцов SiO_2/Si в парах HF можно добиться преимущественного травления SiO_2 в области треков – следов прохождения ионов, которыми предварительно облучается SiO_2 , в то время как неповрежденная матрица травится с очень низкой скоростью. В результате получаются цилиндрические каналы с высоким соотношением длина/ диаметр (рис. 3.2).



a



б

Рис. 3.2. Поверхность (*a*) и поперечное сечение (*б*) образца SiO_2/Si , облученного висмутом (Bi) после обработки в парах HF

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить основные положения работы.
2. Проанализировать задание по работе.
3. Выполнить количественный анализ структуры консолидированных наноматериалов с использованием техники измерительных накладных сеток.
4. Проанализировать полученные результаты.
5. Составить отчет.

4. Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Общие сведения о структурных особенностях консолидированных наноматериалов.
3. Краткое описание порядка определения количественных характеристик структуры наноматериалов, анализируемых с использованием техники измерительных накладных сеток, с указанием полученных численных значений количественных характеристик структуры.
4. Выводы.

5. Контрольные вопросы

1. Что называется консолидированными наноматериалами?
2. Назовите разновидности консолидированных наноматериалов.
3. В чем состоят особенности структуры и свойств нанокристаллических материалов?
4. В чем состоят особенности структуры и свойств нанокomпозиционных материалов?
5. В чем состоят особенности структуры и свойств нанопористых материалов?

Рекомендуемая литература: [1–5].

6. Применение химической нанотехнологии на принципах метода молекулярного наслаивания (МН) при получении функциональных наноматериалов

Цель работы – изучение характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Магистрант должен знать: методику экспериментального определения характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на скорость удельного массового съема металла и шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов; возможности повышения эффективности лезвийной обработки металлов модифицированием водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами.

Магистрант должен уметь: обрабатывать и анализировать количественные данные экспериментов по исследованию влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

1. Основные положения

При обработке металлов резанием применяют различные по составу СОЖ. Наиболее распространены водомасляные эмульсионные СОЖ, обладающие рядом функциональных свойств (смазывающих, охлаждающих, моющих, режущих), которые проявляются в соответствующих воздействиях СОЖ на процесс резания. В основном используются водомасляные эмульсионные СОЖ типа «масло в воде», которые получают разбавлением водой эмульсолов (концентратов эмульсии). Эмульсолы имеют сложный состав: кроме минеральных масел, они содержат эмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), противоизносные, противозадирные и антипенные присадки, ингибиторы коррозии, бактерицидные добавки и другие компоненты.

В последние годы для повышения эффективности резания СОЖ модифицируют углеродными материалами, в частности, углеродными

нанотрубками (УНТ) и графитом. Добавки УНТ и графита, введенные в эмульсионную СОЖ, снижают степень контактирования трущихся поверхностей, принимая на себя контактные нагрузки и повышая несущую способность формирующейся смазочной пленки. Также они обеспечивают увеличение теплопроводности СОЖ и, тем самым, – теплоотвода из зоны резания. Графит легко проникает в микропоры и при высоких значениях давления и температуры резания способен реагировать с железом, образуя карбиды железа, в результате чего на обрабатываемой поверхности детали образуется слой с высокой твердостью, но с низким коэффициентом трения. Углеродные наночастицы в СОЖ активизируют ПАВ: молекулы ПАВ сорбируются на наночастицах и при этом приобретают ориентацию, благоприятную для последующего взаимодействия с трущимися поверхностями в зоне контакта. Действие наночастиц на СОЖ обусловлено тем, что они обладают электрическим зарядом. Силовое поле наночастиц формирует структурно-ориентированный слой диэлектрической компоненты СОЖ, толщина которого может быть довольно большой, соизмеримой с толщиной граничного слоя смазки.

Влияние углеродных модификаторов СОЖ на процессы лезвийной обработки металлов до сих пор изучено недостаточно. Есть основания предполагать, что при протекании процессов резания углеродные микрочастицы, введенные в СОЖ, могут измельчаться до наночастиц, что будет способствовать усилению эффекта модифицирования СОЖ. В частности, в результате микромеханического отшелушивания слоев графита могут образовываться наночастицы графита, в том числе фрагменты графена.

2. Методические указания

В работе требуется изучить характер влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Исходная СОЖ представляла собой 5%-ную водную эмульсию, приготовленную на основе специально разработанного концентрата, содержащего отходы масложирового производства вместо обычно применяемых нефтяных масел. Роль модификаторов выполняли порошок углеродного наноматериала в виде конгломератов УНТ и порошок технического графита марки ГК-2.

На основе модификаторов готовили водные суспензии, которые подвергали механическому перемешиванию и диспергированию,

после чего вводили в них концентрат, и полученные таким образом смеси суспензии и эмульсии вновь диспергировали. Параллельно диспергировали водные эмульсии, не содержащие модификаторов. Диспергирование осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора. Средний размер масляных капель и частиц модификаторов определяли с помощью компьютерного микроскопа.

Было приготовлено 3 пары образцов СОЖ с разными размерами масляных капель в каждой – приблизительно 5,4 и 1,2 мкм, из них одна пара содержала УНТ с размерами частиц ~2,2 мкм, другая – графит с размерами частиц ~2,1 мкм, третья пара была без модификаторов [6]. Концентрация модификатора в СОЖ составляла 0,1 масс.%. Приготовленные образцы СОЖ использовали при токарной обработке цилиндрической поверхности деталей типа «вал» диаметром 40 мм (сталь 45) с начальной шероховатостью $Ra_0 \approx 8$ мкм (усредненное значение по всем деталям). Обработка велась на токарно-винторезном станке 16К20. Режимы и параметры обработки: глубина резания 0,5 мм, подача 0,125 мм/об, скорость резания 80 м/мин, скорость вращения шпинделя 630 мин⁻¹, расход СОЖ 0,2 л/мин, длительность обработки 70 с.

В ходе испытаний СОЖ определяли производительность обработки и шероховатость обработанной поверхности (показатели усредняли по результатам обработки 3 деталей для каждого из образцов СОЖ). Производительность обработки оценивали по скорости удельного массового съема металла $\Delta G_{уд}$. Массовый съем определяли по разности масс деталей до и после обработки. Детали взвешивали на лабораторных весах ВК-1500. Шероховатость поверхности по параметру Ra определяли с помощью профилометра Mitutoyo Surftest SJ-201.

Результаты испытаний СОЖ показаны в таблице [6].

Таблица

Результаты испытаний СОЖ

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$, г/см ² ·мин	Ra_f , мкм	Ra_0 , мкм
СОЖ с УНТ	5,4	6,83	4,64	8
	1,2	7,16	4,32	

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$ г/см ² ·мин	Ra _г , мкм	Ra _о , мкм
СОЖ с графитом	5,4	8,43	4,72	
	1,2	9,14	4,32	
СОЖ исходная	5,4	5,56	4,88	
	1,2	5,85	4,64	

В работе требуется:

1) представить результаты испытаний (таблица) в графическом виде (в виде гистограммы);

2) на основе обработки и анализа результатов испытаний (таблица) определить:

– во сколько раз увеличивается скорость съема металла, и во сколько раз уменьшается шероховатость поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ;

– при каких по размерам масляных каплях (крупных или мелких?) введение углеродных модификаторов в СОЖ оказывает более сильное (во сколько раз сильнее?) влияние на скорость съема металла и шероховатость поверхности.

3. Порядок выполнения работы

1. Изучить основные положения работы.

2. Проанализировать задание по работе.

3. Представить результаты испытаний (таблица) в виде гистограммы.

4. Определить расчетным путем увеличение скорости съема металла и уменьшение шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ.

5. Установить различие в увеличении скорости съема металла и уменьшении шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ с крупными и мелкими масляными каплями.

6. Проанализировать полученные результаты.

7. Составить отчет.

4. Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Краткие сведения о механизмах изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ.
3. Результаты обработки и анализа экспериментальных данных по определению характера влияния модифицирования СОЖ на эффективность лезвийной обработки металлов.
4. Выводы.

5. Контрольные вопросы

1. Каковы механизмы изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?
2. В чем заключается методика экспериментального определения характера изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?
3. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на скорость удельного массового съема металла при лезвийной обработке металлов?
4. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов?
5. Как зависит степень изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ от размеров масляных капель?

Рекомендуемая литература: [1–7].

7. Синтез, оценка физико-химических свойств морфологии и направления практического использования материалов на основе наночастиц металлов и их соединений

Цель работы – изучение характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Магистрант должен знать: методику экспериментального определения характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на скорость удельного массового съема металла и шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов; возможности повышения эффективности лезвийной обработки металлов модифицированием водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами.

Магистрант должен уметь: обрабатывать и анализировать количественные данные экспериментов по исследованию влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

1. Основные положения

При обработке металлов резанием применяют различные по составу СОЖ. Наиболее распространены водомасляные эмульсионные СОЖ, обладающие рядом функциональных свойств (смазывающих, охлаждающих, моющих, режущих), которые проявляются в соответствующих воздействиях СОЖ на процесс резания. В основном используются водомасляные эмульсионные СОЖ типа «масло в воде», которые получают разбавлением водой эмульсолов (концентратов эмульсии). Эмульсолы имеют сложный состав: кроме минеральных масел, они содержат эмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), противоизносные, противозадирные и антипенные присадки, ингибиторы коррозии, бактерицидные добавки и другие компоненты.

В последние годы для повышения эффективности резания СОЖ модифицируют углеродными материалами, в частности, углеродными

нанотрубками (УНТ) и графитом. Добавки УНТ и графита, введенные в эмульсионную СОЖ, снижают степень контактирования трущихся поверхностей, принимая на себя контактные нагрузки и повышая несущую способность формирующейся смазочной пленки. Также они обеспечивают увеличение теплопроводности СОЖ и, тем самым, – теплоотвода из зоны резания. Графит легко проникает в микропоры и при высоких значениях давления и температуры резания способен реагировать с железом, образуя карбиды железа, в результате чего на обрабатываемой поверхности детали образуется слой с высокой твердостью, но с низким коэффициентом трения. Углеродные наночастицы в СОЖ активизируют ПАВ: молекулы ПАВ сорбируются на наночастицах и при этом приобретают ориентацию, благоприятную для последующего взаимодействия с трущимися поверхностями в зоне контакта. Действие наночастиц на СОЖ обусловлено тем, что они обладают электрическим зарядом. Силовое поле наночастиц формирует структурно-ориентированный слой диэлектрической компоненты СОЖ, толщина которого может быть довольно большой, соизмеримой с толщиной граничного слоя смазки.

Влияние углеродных модификаторов СОЖ на процессы лезвийной обработки металлов до сих пор изучено недостаточно. Есть основания предполагать, что при протекании процессов резания углеродные микрочастицы, введенные в СОЖ, могут измельчаться до наночастиц, что будет способствовать усилению эффекта модифицирования СОЖ. В частности, в результате микромеханического отшелушивания слоев графита могут образовываться наночастицы графита, в том числе фрагменты графена.

2. Методические указания

В работе требуется изучить характер влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Исходная СОЖ представляла собой 5%-ную водную эмульсию, приготовленную на основе специально разработанного концентрата, содержащего отходы масложирового производства вместо обычно применяемых нефтяных масел. Роль модификаторов выполняли порошок углеродного наноматериала в виде конгломератов УНТ и порошок технического графита марки ГК-2.

На основе модификаторов готовили водные суспензии, которые подвергали механическому перемешиванию и диспергированию,

после чего вводили в них концентрат, и полученные таким образом смеси суспензии и эмульсии вновь диспергировали. Параллельно диспергировали водные эмульсии, не содержащие модификаторов. Диспергирование осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора. Средний размер масляных капель и частиц модификаторов определяли с помощью компьютерного микроскопа.

Было приготовлено 3 пары образцов СОЖ с разными размерами масляных капель в каждой – приблизительно 5,4 и 1,2 мкм, из них одна пара содержала УНТ с размерами частиц ~2,2 мкм, другая – графит с размерами частиц ~2,1 мкм, третья пара была без модификаторов [6]. Концентрация модификатора в СОЖ составляла 0,1 масс.%. Приготовленные образцы СОЖ использовали при токарной обработке цилиндрической поверхности деталей типа «вал» диаметром 40 мм (сталь 45) с начальной шероховатостью $Ra_0 \approx 8$ мкм (усредненное значение по всем деталям). Обработка велась на токарно-винторезном станке 16К20. Режимы и параметры обработки: глубина резания 0,5 мм, подача 0,125 мм/об, скорость резания 80 м/мин, скорость вращения шпинделя 630 мин⁻¹, расход СОЖ 0,2 л/мин, длительность обработки 70 с.

В ходе испытаний СОЖ определяли производительность обработки и шероховатость обработанной поверхности (показатели усредняли по результатам обработки 3 деталей для каждого из образцов СОЖ). Производительность обработки оценивали по скорости удельного массового съема металла $\Delta G_{уд}$. Массовый съем определяли по разности масс деталей до и после обработки. Детали взвешивали на лабораторных весах ВК-1500. Шероховатость поверхности по параметру Ra определяли с помощью профилометра Mitutoyo Surftest SJ-201.

Результаты испытаний СОЖ показаны в таблице [6].

Таблица

Результаты испытаний СОЖ

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$, г/см ² ·мин	Ra_f , мкм	Ra_0 , мкм
СОЖ с УНТ	5,4	6,83	4,64	8
	1,2	7,16	4,32	

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$ г/см ² ·мин	Ra _г , мкм	Ra _о , мкм
СОЖ с графитом	5,4	8,43	4,72	
	1,2	9,14	4,32	
СОЖ исходная	5,4	5,56	4,88	
	1,2	5,85	4,64	

В работе требуется:

3) представить результаты испытаний (таблица) в графическом виде (в виде гистограммы);

4) на основе обработки и анализа результатов испытаний (таблица) определить:

– во сколько раз увеличивается скорость съема металла, и во сколько раз уменьшается шероховатость поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ;

– при каких по размерам масляных каплях (крупных или мелких?) введение углеродных модификаторов в СОЖ оказывает более сильное (во сколько раз сильнее?) влияние на скорость съема металла и шероховатость поверхности.

3. Порядок выполнения работы

8. Изучить основные положения работы.

9. Проанализировать задание по работе.

10. Представить результаты испытаний (таблица) в виде гистограммы.

11. Определить расчетным путем увеличение скорости съема металла и уменьшение шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ.

12. Установить различие в увеличении скорости съема металла и уменьшении шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ с крупными и мелкими масляными каплями.

13. Проанализировать полученные результаты.

14. Составить отчет.

4. Содержание отчета

5. Цель работы.
6. Краткие сведения о механизмах изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ.
7. Результаты обработки и анализа экспериментальных данных по определению характера влияния модифицирования СОЖ на эффективность лезвийной обработки металлов.
8. Выводы.

5. Контрольные вопросы

6. Каковы механизмы изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?
7. В чем заключается методика экспериментального определения характера изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?
8. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на скорость удельного массового съема металла при лезвийной обработке металлов?
9. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов?
10. Как зависит степень изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ от размеров масляных капель?

Рекомендуемая литература: [1–7].

8. Синтез, оценка физико-химических свойств морфологии и направления практического использования материалов на основе наночастиц неметаллов и их соединений

Цель работы – изучение характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Магистрант должен знать: методику экспериментального определения характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на скорость удельного массового съема металла и шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов; возможности повышения эффективности лезвийной обработки металлов модифицированием водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами.

Магистрант должен уметь: обрабатывать и анализировать количественные данные экспериментов по исследованию влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

1. Основные положения

При обработке металлов резанием применяют различные по составу СОЖ. Наиболее распространены водомасляные эмульсионные СОЖ, обладающие рядом функциональных свойств (смазывающих, охлаждающих, моющих, режущих), которые проявляются в соответствующих воздействиях СОЖ на процесс резания. В основном используются водомасляные эмульсионные СОЖ типа «масло в воде», которые получают разбавлением водой эмульсолов (концентратов эмульсии). Эмульсолы имеют сложный состав: кроме минеральных масел, они содержат эмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), противоизносные, противозадирные и антипенные присадки, ингибиторы коррозии, бактерицидные добавки и другие компоненты.

В последние годы для повышения эффективности резания СОЖ модифицируют углеродными материалами, в частности, углеродными

нанотрубками (УНТ) и графитом. Добавки УНТ и графита, введенные в эмульсионную СОЖ, снижают степень контактирования трущихся поверхностей, принимая на себя контактные нагрузки и повышая несущую способность формирующейся смазочной пленки. Также они обеспечивают увеличение теплопроводности СОЖ и, тем самым, – теплоотвода из зоны резания. Графит легко проникает в микропоры и при высоких значениях давления и температуры резания способен реагировать с железом, образуя карбиды железа, в результате чего на обрабатываемой поверхности детали образуется слой с высокой твердостью, но с низким коэффициентом трения. Углеродные наночастицы в СОЖ активизируют ПАВ: молекулы ПАВ сорбируются на наночастицах и при этом приобретают ориентацию, благоприятную для последующего взаимодействия с трущимися поверхностями в зоне контакта. Действие наночастиц на СОЖ обусловлено тем, что они обладают электрическим зарядом. Силовое поле наночастиц формирует структурно-ориентированный слой диэлектрической компоненты СОЖ, толщина которого может быть довольно большой, соизмеримой с толщиной граничного слоя смазки.

Влияние углеродных модификаторов СОЖ на процессы лезвийной обработки металлов до сих пор изучено недостаточно. Есть основания предполагать, что при протекании процессов резания углеродные микрочастицы, введенные в СОЖ, могут измельчаться до наночастиц, что будет способствовать усилению эффекта модифицирования СОЖ. В частности, в результате микромеханического отшелушивания слоев графита могут образовываться наночастицы графита, в том числе фрагменты графена.

2. Методические указания

В работе требуется изучить характер влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Исходная СОЖ представляла собой 5%-ную водную эмульсию, приготовленную на основе специально разработанного концентрата, содержащего отходы масложирового производства вместо обычно применяемых нефтяных масел. Роль модификаторов выполняли порошок углеродного наноматериала в виде конгломератов УНТ и порошок технического графита марки ГК-2.

На основе модификаторов готовили водные суспензии, которые подвергали механическому перемешиванию и диспергированию,

после чего вводили в них концентрат, и полученные таким образом смеси суспензии и эмульсии вновь диспергировали. Параллельно диспергировали водные эмульсии, не содержащие модификаторов. Диспергирование осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора. Средний размер масляных капель и частиц модификаторов определяли с помощью компьютерного микроскопа.

Было приготовлено 3 пары образцов СОЖ с разными размерами масляных капель в каждой – приблизительно 5,4 и 1,2 мкм, из них одна пара содержала УНТ с размерами частиц ~2,2 мкм, другая – графит с размерами частиц ~2,1 мкм, третья пара была без модификаторов [6]. Концентрация модификатора в СОЖ составляла 0,1 масс.%. Приготовленные образцы СОЖ использовали при токарной обработке цилиндрической поверхности деталей типа «вал» диаметром 40 мм (сталь 45) с начальной шероховатостью $Ra_0 \approx 8$ мкм (усредненное значение по всем деталям). Обработка велась на токарно-винторезном станке 16К20. Режимы и параметры обработки: глубина резания 0,5 мм, подача 0,125 мм/об, скорость резания 80 м/мин, скорость вращения шпинделя 630 мин⁻¹, расход СОЖ 0,2 л/мин, длительность обработки 70 с.

В ходе испытаний СОЖ определяли производительность обработки и шероховатость обработанной поверхности (показатели усредняли по результатам обработки 3 деталей для каждого из образцов СОЖ). Производительность обработки оценивали по скорости удельного массового съема металла $\Delta G_{уд}$. Массовый съем определяли по разности масс деталей до и после обработки. Детали взвешивали на лабораторных весах ВК-1500. Шероховатость поверхности по параметру Ra определяли с помощью профилометра Mitutoyo Surftest SJ-201.

Результаты испытаний СОЖ показаны в таблице [6].

Таблица

Результаты испытаний СОЖ

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$, г/см ² ·мин	Ra_f , мкм	Ra_0 , мкм
СОЖ с УНТ	5,4	6,83	4,64	8
	1,2	7,16	4,32	

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$ г/см ² ·мин	Ra _г , мкм	Ra _о , мкм
СОЖ с графитом	5,4	8,43	4,72	
	1,2	9,14	4,32	
СОЖ исходная	5,4	5,56	4,88	
	1,2	5,85	4,64	

В работе требуется:

5) представить результаты испытаний (таблица) в графическом виде (в виде гистограммы);

6) на основе обработки и анализа результатов испытаний (таблица) определить:

– во сколько раз увеличивается скорость съема металла, и во сколько раз уменьшается шероховатость поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ;

– при каких по размерам масляных каплях (крупных или мелких?) введение углеродных модификаторов в СОЖ оказывает более сильное (во сколько раз сильнее?) влияние на скорость съема металла и шероховатость поверхности.

3. Порядок выполнения работы

15. Изучить основные положения работы.

16. Проанализировать задание по работе.

17. Представить результаты испытаний (таблица) в виде гистограммы.

18. Определить расчетным путем увеличение скорости съема металла и уменьшение шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ.

19. Установить различие в увеличении скорости съема металла и уменьшении шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ с крупными и мелкими масляными каплями.

20. Проанализировать полученные результаты.

21. Составить отчет.

4. Содержание отчета

9. Цель работы.

10. Краткие сведения о механизмах изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ.

11. Результаты обработки и анализа экспериментальных данных по определению характера влияния модифицирования СОЖ на эффективность лезвийной обработки металлов.

12. Выводы.

5. Контрольные вопросы

11. Каковы механизмы изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?

12. В чем заключается методика экспериментального определения характера изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?

13. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на скорость удельного массового съема металла при лезвийной обработке металлов?

14. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов?

15. Как зависит степень изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ от размеров масляных капель?

Рекомендуемая литература: [1–7].

9. Функциональные наноматериалы и композитные наноматериалы для техники и производственной технологии

Цель работы – изучение характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Магистрант должен знать: методику экспериментального определения характера влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на скорость удельного массового съема металла и шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов; возможности повышения эффективности лезвийной обработки металлов модифицированием водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами.

Магистрант должен уметь: обрабатывать и анализировать количественные данные экспериментов по исследованию влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

1. Основные положения

При обработке металлов резанием применяют различные по составу СОЖ. Наиболее распространены водомасляные эмульсионные СОЖ, обладающие рядом функциональных свойств (смазывающих, охлаждающих, моющих, режущих), которые проявляются в соответствующих воздействиях СОЖ на процесс резания. В основном используются водомасляные эмульсионные СОЖ типа «масло в воде», которые получают разбавлением водой эмульсолов (концентратов эмульсии). Эмульсолы имеют сложный состав: кроме минеральных масел, они содержат эмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), противоизносные, противозадирные и антипенные присадки, ингибиторы коррозии, бактерицидные добавки и другие компоненты.

В последние годы для повышения эффективности резания СОЖ модифицируют углеродными материалами, в частности,

углеродными нанотрубками (УНТ) и графитом. Добавки УНТ и графита, введенные в эмульсионную СОЖ, снижают степень контактирования трущихся поверхностей, принимая на себя контактные нагрузки и повышая несущую способность формирующейся смазочной пленки. Также они обеспечивают увеличение теплопроводности СОЖ и, тем самым, – теплоотвода из зоны резания. Графит легко проникает в микропоры и при высоких значениях давления и температуры резания способен реагировать с железом, образуя карбиды железа, в результате чего на обрабатываемой поверхности детали образуется слой с высокой твердостью, но с низким коэффициентом трения. Углеродные наночастицы в СОЖ активизируют ПАВ: молекулы ПАВ сорбируются на наночастицах и при этом приобретают ориентацию, благоприятную для последующего взаимодействия с трущимися поверхностями в зоне контакта. Действие наночастиц на СОЖ обусловлено тем, что они обладают электрическим зарядом. Силовое поле наночастиц формирует структурно-ориентированный слой диэлектрической компоненты СОЖ, толщина которого может быть довольно большой, соизмеримой с толщиной граничного слоя смазки.

Влияние углеродных модификаторов СОЖ на процессы лезвийной обработки металлов до сих пор изучено недостаточно. Есть основания предполагать, что при протекании процессов резания углеродные микрочастицы, введенные в СОЖ, могут измельчаться до наночастиц, что будет способствовать усилению эффекта модифицирования СОЖ. В частности, в результате микромеханического отшелушивания слоев графита могут образовываться наночастицы графита, в том числе фрагменты графена.

2. Методические указания

В работе требуется изучить характер влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов.

Исходная СОЖ представляла собой 5%-ную водную эмульсию, приготовленную на основе специально разработанного концентрата, содержащего отходы масложирового производства вместо обычно применяемых нефтяных масел. Роль модификаторов выполняли порошок углеродного наноматериала в виде конгломератов УНТ и порошок технического графита марки ГК-2.

На основе модификаторов готовили водные суспензии, которые подвергали механическому перемешиванию и диспергированию,

после чего вводили в них концентрат, и полученные таким образом смеси суспензии и эмульсии вновь диспергировали. Параллельно диспергировали водные эмульсии, не содержащие модификаторов. Диспергирование осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора. Средний размер масляных капель и частиц модификаторов определяли с помощью компьютерного микроскопа.

Было приготовлено 3 пары образцов СОЖ с разными размерами масляных капель в каждой – приблизительно 5,4 и 1,2 мкм, из них одна пара содержала УНТ с размерами частиц ~2,2 мкм, другая – графит с размерами частиц ~2,1 мкм, третья пара была без модификаторов [6]. Концентрация модификатора в СОЖ составляла 0,1 масс.%. Приготовленные образцы СОЖ использовали при токарной обработке цилиндрической поверхности деталей типа «вал» диаметром 40 мм (сталь 45) с начальной шероховатостью $Ra_0 \approx 8$ мкм (усредненное значение по всем деталям). Обработка велась на токарно-винторезном станке 16К20. Режимы и параметры обработки: глубина резания 0,5 мм, подача 0,125 мм/об, скорость резания 80 м/мин, скорость вращения шпинделя 630 мин⁻¹, расход СОЖ 0,2 л/мин, длительность обработки 70 с.

В ходе испытаний СОЖ определяли производительность обработки и шероховатость обработанной поверхности (показатели усредняли по результатам обработки 3 деталей для каждого из образцов СОЖ). Производительность обработки оценивали по скорости удельного массового съема металла $\Delta G_{уд}$. Массовый съем определяли по разности масс деталей до и после обработки. Детали взвешивали на лабораторных весах ВК-1500. Шероховатость поверхности по параметру Ra определяли с помощью профилометра Mitutoyo Surftest SJ-201.

Результаты испытаний СОЖ показаны в таблице [6].

Таблица

Результаты испытаний СОЖ

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$, г/см ² ·мин	Ra_f , мкм	Ra_0 , мкм
СОЖ с УНТ	5,4	6,83	4,64	8
	1,2	7,16	4,32	

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{\text{уд}}$ г/см ² ·мин	Ra _г , мкм	Ra _о , мкм
СОЖ с графитом	5,4	8,43	4,72	
	1,2	9,14	4,32	
СОЖ исходная	5,4	5,56	4,88	
	1,2	5,85	4,64	

В работе требуется:

7) представить результаты испытаний (таблица) в графическом виде (в виде гистограммы);

8) на основе обработки и анализа результатов испытаний (таблица) определить:

– во сколько раз увеличивается скорость съема металла, и во сколько раз уменьшается шероховатость поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ;

– при каких по размерам масляных каплях (крупных или мелких?) введение углеродных модификаторов в СОЖ оказывает более сильное (во сколько раз сильнее?) влияние на скорость съема металла и шероховатость поверхности.

3. Порядок выполнения работы

22. Изучить основные положения работы.

23. Проанализировать задание по работе.

24. Представить результаты испытаний (таблица) в виде гистограммы.

25. Определить расчетным путем увеличение скорости съема металла и уменьшение шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ.

26. Установить различие в увеличении скорости съема металла и уменьшении шероховатости поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ с крупными и мелкими масляными каплями.

27. Проанализировать полученные результаты.

28. Составить отчет.

4. Содержание отчета

13. Цель работы.
14. Краткие сведения о механизмах изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ.
15. Результаты обработки и анализа экспериментальных данных по определению характера влияния модифицирования СОЖ на эффективность лезвийной обработки металлов.
16. Выводы.

5. Контрольные вопросы

16. Каковы механизмы изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?
17. В чем заключается методика экспериментального определения характера изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ?
18. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на скорость удельного массового съема металла при лезвийной обработке металлов?
19. Как влияет введение углеродных модификаторов в СОЖ на шероховатость обрабатываемой поверхности при лезвийной обработке металлов?
20. Как зависит степень изменения эффективности обработки металлов резанием при введении углеродных модификаторов в СОЖ от размеров масляных капель?

Рекомендуемая литература: [1–7].

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнологии в машиностроении : учебное пособие / Ю. Н. Полянчиков [и др.]. – Старый Оскол : ТНТ, 2014. – 92 с.
2. Витязь, П. А. Наноматериаловедение : учебное пособие / П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич, Д. В. Куис. – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 512 с.
3. Григорьев, С. Н. Технологии нанообработки : учебное пособие / С. Н. Григорьев, А. А. Грибков, С. В. Алешин. – Старый Оскол : ТНТ, 2016. – 320 с.
4. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик [и др.]; под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Минск : Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
5. Нанотехнологии в агропромышленном комплексе / С. А. Жданок, З. М. Ильина, Н. К. Толочко; под ред. Н. К. Толочко. – Минск : БГАТУ, 2012. – 172 с.
6. Модифицирование смазочно-охлаждающих жидкостей углеродными высокодисперсными материалами / Н. К. Толочко, К. Л. Сергеев // Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК: матер. Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 9 июня 2016 г. / М-во с. х. и прод. Респ. Беларусь, РО «Белагросервис»; УО «Белорус. гос. аграр. техн. ун-т»; редкол.: Н. К. Лисай [и др.]. – Минск : БГАТУ, 2016. – С. 143–147.

ГЛОССАРИЙ

1. Наноматериалы: общая характеристика

Наноматериалы – это такие материалы, которые характеризуются нанометровыми размерами хотя бы в одном из трех измерений, которое может относиться как к образцам материалов в целом, так и к их структурным элементам.

Наномасштаб – условно принятые характерные размеры нанообъектов, лежащие в пределах от 1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) (для сравнения: 1 ангстрем в 10 раз меньше нанометра ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$) и соответствует диаметру самого маленького из атомов – атома водорода).

Наночастицы – твердофазные нанообъекты, имеющие характеристические наноразмеры во всех трех измерениях. Наночастицы играют роль структурных элементов в наноструктурных материалах.

Нанокристаллы (кристаллические наночастицы, нанозерна) – наночастицы, которые характеризуются кристаллической структурой подобно массивным кристаллам. Нанокристаллы могут иметь размеры до 10 нм (и более) и, соответственно, содержать большое число атомов или молекул (от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч).

Нижний размерный предел кристалличности (нижний предел размера нанокристаллов) – минимально-возможный размер нанокристаллов, при котором в них сохраняются свойства кристаллической структуры; он составляет $\sim 1 \text{ нм}$ и соответствует критическому размеру кристаллических зародышей или размеру, соизмеримому с тремя координационными сферами кристаллической структуры.

Нановолокна (нанопроволоки, наностержни, нанотрубки) – твердофазные объекты с ярко выраженной границей с окружающей средой, имеющие характеристические наноразмеры в двух измерениях, которые существенно меньше размера в третьем измерении.

Нанопленки (нанослои, нанопластины, нанопокрyтия) – твердофазные объекты с ярко выраженной границей с окружающей средой, имеющие характеристические наноразмеры в одном измерении, которые существенно меньше размеров в двух других измерениях.

Наноструктурные материалы – это наноматериалы, содержащие наноразмерные структурные элементы. Наноструктурные материалы подразделяются по характеру взаимосвязи наночастиц на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии.

Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом. К консолидированным наноматериалам относятся нанокристаллические материалы, композиционные матричные наноматериалы, нанопористые материалы.

Нанокристаллические материалы – это поликристаллические материалы, состоящие из множества нанокристаллов (нанозерен) размерами менее 100 нм (обычно 5–20 нм); для сравнения: в крупнозернистых металлах размеры зерен от 100 нм до 1 мм (и более).

Особые свойства нанокристаллических металлов – это особые свойства объемных нанокристаллических металлов, обусловленные малостью размеров составляющих их нанокристаллов, которые могут проявляться в значительном повышении прочности, твердости, упругости, износостойкости, коррозионной стойкости.

Композиционные матричные наноматериалы (матричные нанокompозиты) – это композиционные наноматериалы, состоящие из твердофазной матрицы, в объеме которой распределены наночастицы, нановолокна или нанопластины.

Композиционные многослойные наноматериалы (многослойные нанокompозиты) – это композиционные наноматериалы, состоящие из чередующихся нанотолщинных слоев разного состава, в том числе являющихся наноструктурными. Например, в многослойном нанокompозите, состоящем из чередующихся слоев аморфного сплава $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{46}$ толщиной 100 нм и нанокристаллической меди толщиной 50 нм, варьируя толщину слоев меди (от 10 до 100 нм), можно получать разные соотношения твердости и пластичности.

Нанопористые материалы – это консолидированные наноматериалы, содержащие нанопоры (нанокапилляры). Нанопористые материалы делятся на объемные и пленочные (мембраны).

Объемные нанопористые материалы – нанопористые материалы с объемной пористой структурой, характеризуются большой

площадью поверхности, что обеспечивает их высокие каталитические и сорбционные свойства. Среди них особое место отводится цеолитам.

Цеолиты – природные или искусственные кристаллические алюмосиликаты с сильно развитой сетью пор (поровых каналов), которые имеют молекулярные размеры (от 0,3 до 1,5 нм), поэтому цеолиты можно рассматривать как особые молекулярные сита с большой внутренней поверхностью.

Нанопористые мембраны – пористые пленки (чаще всего полимерные), пронизанные мельчайшими каналами с размерами менее 10 нм.

Нанодисперсии – дисперсные системы с нанодисперсной фазой (дисперсная система состоит из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними, в которой, по крайней мере, одна из фаз – дисперсная фаза – распределена в виде отдельных частиц (кристаллов, волокон, пленок, капель, пузырьков) в другой, сплошной, фазе – дисперсионной среде). К нанодисперсиям относятся матричные нанокомпозиты и нанопористые материалы, а также нанопорошки, наносuspensions и наноэмульсии.

Нанопорошки – сыпучие материалы, состоящие из соприкасающихся друг с другом наночастиц.

Наносuspensions – жидкости, в объеме которых свободно распределены наночастицы.

Наноэмульсии – жидкости, в объеме которых свободно распределены нанокapли (капли с наноразмерным диаметром) другой жидкости.

Наножидкости – обобщенное название наносuspensions и наноэмульсий.

Смазочные наноматериалы – смазочные масла, содержащие наночастицы присадочных материалов. Разновидности наноприсадок к смазочным маслам: детергентно-диспергирующие – коллоидные системы, содержащие мицеллы, которые состоят из наноразмерных карбонатных ядер, олеофилизированных по поверхности молекулами сульфонатов или алкилсалицилатов щелочноземельных металлов (Ca, Mg, Ba); оказывают моющее действие; антифрикционные (модификаторы трения) – олеофильные нанодисперсии сульфида молибдена (MoS_2), графита, фуллеренов,

карбоната кальция (CaCO_3), фторопласта; оказывают противоизносное действие; металлоплакирующие (реметаллизанты) – олеофильные нанодисперсии пластичных металлов (меди, олова, свинца, серебра, алюминия); применяются для заполнения микро- трещин на поверхностях трения; приработочные – нанодисперсные абразивы (алмазные или керамические нанопорошки), ускоряют приработку поверхностей трения.

Топливные наноматериалы – топливные материалы для двигателей внутреннего сгорания (бензин и дизельное топливо), в которые для улучшения условий их использования вводят нанокатализаторы – нанодисперсные добавки, обладающие высокой каталитической активностью. Наличие нанокатализаторов в бензине и дизтопливе существенно снижает образование загрязнений и отложений в системах подачи топлива, впускных и выпускных системах, в камерах сгорания, в каталитических нейтрализаторах отработавших газов.

Углеродные наноматериалы – особая группа наноматериалов, которые состоят из атомов углерода и характеризуются уникальностью структуры и свойств. К углеродным наноматериалам относятся фуллерены и фуллериты, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, наноалмазы, графен.

Фуллерены – аллотропная модификация углерода со структурой в виде выпуклого сферического или эллипсоидного каркаса, образованного правильными шести- и пятиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода.

Фуллериты – твердотельные материалы, обладающие кристаллической структурой, в узлах которой находятся фуллерены.

Графен – аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла.

Нанопластины графита – тонкие пластины, состоящие из нескольких слоев графена. Они имеют микронные размеры и нанометровую толщину.

Углеродные нанотрубки – аллотропная модификация углерода со структурой в виде цилиндрического каркаса, образованного правильными шестиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода (цилиндрический каркас с торцов может быть открыт или закрыт каркасными полусферами, образованными

правильными шести- и пятиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода).

Углеродные нановолокна – нитевидные частицы, построенные из большого количества графеновых слоев, уложенных под определенным углом относительно оси нановолокна. Диаметр нановолокон варьируется в широком диапазоне (до 200 нм). Форма графеновых слоев различна: от собственно плоскости до свернутого листа в виде конусов, чашек и т. п.

Наноалмазы (ультрадисперсные алмазы) – нанокристаллы алмаза с характерными размерами 1–10 нм.

Особые свойства наноматериалов – свойства наноматериалов, обусловленные малостью размеров наночастиц или структурных элементов наноструктурных материалов, в том числе: большая удельная поверхность, т. е. доля атомов, находящихся в тонком (~1 нм) приповерхностном слое, и связанная с ней большая энергетическая активность наночастиц; важная роль размерных эффектов, которая проявляется не только в индивидуальных наночастицах, но и в их ансамблях; большая подвижность и проникающая способность наночастиц.

Особые свойства нанокристаллов – свойства нанокристаллов, обусловленные малостью их размеров, которые проявляются в снижении температуры плавления; уменьшении межатомных расстояний и параметров кристаллической решетки; повышении химической и каталитической активности, способности к адсорбции, капиллярных свойств.

2. Нанотехнологии: общая характеристика

Нанотехнологии – совокупность методов и средств, позволяющих контролируемым образом создавать наноматериалы, а также оперировать ими, т. е. подвергать их тем или иным воздействиям или применять их по тому или иному назначению. К приоритетным направлениям развития нанотехнологий относятся: наносистемная техника, нанобиотехнология и машиностроительные наноматериалы.

Наносистемная техника – совокупность методов и средств создания и применения технических систем различного функционального назначения на основе нанотехнологий. Основные области

наносистемной техники – наноэлектроника, нанооптика и наномеханика. Важные направления развития наносистемной техники – наноробототехника и наносенсорика.

Наноэлектроника – область электроники, занимающаяся созданием и применением сверхбыстродействующих интегральных электронных схем со сверхвысокой степенью интеграции с характерными размерами компонентов, лежащими в нанометровом диапазоне.

Нанооптика (нанопотоника) – область оптики, занимающаяся созданием и применением оптических систем, которые, подобно электронным, осуществляют обработку, хранение и передачу информации в виде оптических сигналов на основе использования фотонных кристаллов – наноструктур, с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью, период которой сравним с длиной волны света. С развитием нанопотоники связывается создание высокоэффективных средств оптической связи и оптических компьютеров.

Наномеханика – область механики, занимающаяся созданием и применением механических систем на основе использования наноконструкций (нанобалки, нанопружины, нанопроволоки и т. п.).

Нанобиотехнология – область биотехнологии, занимающаяся развитием нанотехнологических подходов в биотехнологии; использованием биологических молекул для нанотехнологических целей; созданием биотехнологических продуктов, свойства которых определяются наноразмерными характеристиками. Важнейшее предназначение нанобиотехнологии – медицина.

Наномедицина – область медицины, занимающаяся применением нанотехнологий для высокоспецифичных вмешательств на молекулярном уровне с целью лечения заболеваний или восстановления поврежденных тканей; диагностикой состояния человека на молекулярном уровне с помощью наноприборов и наноструктур, созданием нанопрепаратов и медицинских наноматериалов.

Технологии машиностроительных наноматериалов – группа технологий получения, обработки и применения машиностроительных наноматериалов, включая конструкционные, инструментальные и триботехнические наноматериалы, функциональные наноматериалы специального назначения (например фильтрующие), наногерметики, клеевые, лакокрасочные, смазочные и топливные наноматериалы, технические и технологические наножидкости.

Технологии кристаллических нанопорошков – группа технологий получения кристаллических нанопорошков, которые разделяются на механические (механическое измельчение), физические (термическое испарение, электровзрывное испарение) и химические (осаждение из раствора, термическое разложение, реакции восстановления, золь-гель технология).

Получение нанопорошков механическим измельчением – метод получения нанопорошков, при котором частицы исходного сырья измельчаются до наноразмеров в шаровых, планетарных, вибрационных и других мельницах в результате ударного разрушения или истирания при взаимодействии с мелющими шарами, а также друг с другом. Степень измельчения зависит от вида материала (металлы, керамика, полимеры).

Получение нанопорошков термическим испарением – метод получения нанопорошков, основанный на термическом испарении материала и последующей конденсации из паровой фазы. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, пропусканием электротока, индукционным способом.

Получение нанопорошков электровзрывным испарением – метод получения нанопорошков, основанный на электровзрывном испарении проволоки в результате пропускания через нее мощного импульса электрического тока и последующей конденсации из паровой фазы.

Получение нанопорошков осаждением из раствора – метод получения нанопорошков, который заключается в осаждении соединений металлов из растворов их солей (предпочтительно, из нитратов) с помощью осадителей. В качестве осадителей служат растворы щелочей натрия, калия и др. Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. Метод позволяет получать нанопорошки оксидов металлов или (после термической обработки в восстановительной среде) нанопорошки металлов.

Получение нанопорошков термическим разложением – метод получения нанопорошков оксидов металлов разложением термически нестойких солей и гидроксидов в результате нагрева. При разложении этих веществ выделяются газообразные продукты, что приводит к диспергированию твердого продукта реакции.

Получение нанопорошков реакцией восстановления – метод получения нанопорошков, который заключается в приготовлении

растворов солей металлов с последующим добавлением восстановителей и отделением выпавших в осадок металлических нанопорошков.

Золь-гель технология получения нанопорошков – технология получения нанопорошков, которая включает приготовление золя (высокодисперсный коллоидный раствор, содержащий частицы размером 1–100 нм) и его последующий перевод в гель (коллоидная система, состоящая из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы). Технология применяется для получения нанопорошков металлов и оксидов металлов.

Технологии нанокристаллических материалов – группа технологий получения нанокристаллических материалов, которые включают технологии компактирования нанопорошков, интенсивного пластического деформирования, кристаллизации из аморфного состояния.

Технология компактирования нанопорошков – технология получения нанокристаллических материалов, имеет две основные разновидности: формование-спекание и горячее прессование. Компактированию подвергаются нанопорошки металлов и керамики.

Технология формования-спекания нанопорошков – технология получения нанокристаллических материалов, которая включает две стадии: 1) формование порошков и 2) последующее спекание порошковых формовок. Формование порошков – процесс получения порошковых заготовок (формовок) заданной формы, размеров и плотности. Спекание – процесс термической обработки порошковой формовки (прессовки), в результате чего формируется готовое спеченное изделие.

Технология горячего прессования нанопорошков – технология получения нанокристаллических материалов, согласно которой прессование порошка в пресс-форме происходит при высокой температуре, так что одновременно с прессованием происходит спекание порошка, в результате чего получают практически беспористые спеченные изделия. При горячем прессовании нагрев порошка осуществляют обычно электрическим током.

Технология интенсивного пластического деформирования – технология получения нанокристаллических материалов, которая имеет две разновидности: кручение под высоким давлением

и равноканальное угловое прессование. Технология интенсивного пластического деформирования позволяет получать массивные образцы практически беспористых нанокристаллических материалов, чего не удастся достичь компактированием нанопорошков.

Технология кручения под высоким давлением – технология получения нанокристаллических материалов, согласно которой помещают дискообразную заготовку в матрицу и сжимают вращающимся пуансоном.

Технология равноканального углового прессования – технология получения нанокристаллических материалов, согласно которой продавливают стержневидную заготовку пуансоном через два канала равного поперечного сечения, пересекающихся под углом 90° – 150° .

Технология кристаллизации из аморфного состояния – технология получения нанокристаллических материалов, согласно которой осуществляется отжиг аморфного сплава при контролируемой температуре, в результате чего происходит его кристаллизация с формированием нанокристаллической структуры.

Нанотехнологии технического сервиса машин – группа нанотехнологий, применяемых в техническом сервисе машин и направленных на повышение эффективности ремонта машин, включая изготовление запасных деталей и восстановление вышедших из строя деталей, а также на поддержание машин в нормальном состоянии в процессе эксплуатации, в том числе: изготовление деталей и элементов их соединений из консолидированных наноматериалов, наномодифицирование поверхностей деталей, нанесение нанопокровов на поверхности деталей, применение технических и технологических наножидкостей, нанотехнологии технической диагностики машин, нанотехнологии контроля технического состояния машин, нанотехнологии безразборного сервиса.

3. Технологии наномодифицирования поверхности

Технологии наномодифицирования поверхности материала – технологии целенаправленного изменения параметров качества поверхности материала на нанометровом уровне, включая изменение приповерхностного слоя и рельефа поверхности.

Технологии наномодифицирования приповерхностного слоя – технологии, обеспечивающие формирование приповерхностного

слоя с нанокристаллической, нанокomпозиционной или нанопористой структурой, а также формирование приповерхностного слоя наноразмерной толщины с измененной структурой или составом. Разновидности этих технологий: поверхностная нанозакалка, электровзрывное поверхностное легирование металлов, электронно-лучевое поверхностное легирование металлов, обработка поверхности трения наноалмазами, лазерная поверхностная обработка сплавов с селективной сублимацией компонентов, ионная имплантация.

Поверхностная нанозакалка металлов – термическая (электронно-лучевая, плазменная, лазерная, электроискровая, индукционная) обработка металлов в условиях оплавления и последующего сверхбыстрого охлаждения поверхности, в результате чего в приповерхностном слое формируется нанокристаллическая структура с повышенной твердостью и прочностью, а также сглаживается рельеф поверхности.

Электровзрывное поверхностное легирование металлов – обработка поверхности металла сверхзвуковой импульсной плазменной струей, образующейся в результате электровзрыва образца токопроводящего материала, что приводит к оплавлению поверхностного слоя и его насыщению продуктами взрыва с последующим сверхбыстрым охлаждением, в результате чего в приповерхностном слое формируется нанокристаллическая легированная структура.

Электронно-лучевое поверхностное легирование металлов – импульсная электронно-лучевая обработка поверхности металла, в результате которой происходит плавление нанесенной на поверхность изделия пленки, содержащей легирующий материал, и одновременного оплавления поверхности изделия, что приводит к формированию в приповерхностном слое нанокристаллической легированной структуры с повышенной твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью.

Обработка поверхности трения наноалмазами – обработка поверхности металлических деталей в процессе трения в условиях пластичной смазки, содержащей наночастицы алмаза, при которой происходит внедрение наночастиц в приповерхностный слой, в результате чего в нем формируется нанокomпозиционная структура с повышенной твердостью и износостойкостью. Кроме того, наличие

наночастиц алмаза в смазке вызывает уменьшение шероховатости поверхности деталей узлов трения.

Лазерная поверхностная обработка сплавов с селективной сублимацией компонентов – происходящая при лазерной обработке двухкомпонентного сплава сублимация (испарение) компонента сплава с более высокой упругостью пара, что приводит к формированию приповерхностного слоя с нанопористой структурой, благодаря чему такие материалы перспективно применять в качестве фильтров, катализаторов, сорбентов.

Ионная имплантация (ионное легирование, ионное внедрение) – введение атомов легирующих примесей в поверхностный слой материала путем бомбардировки его поверхности пучком ионов с высокой энергией, что позволяет создавать приповерхностные легированные слои толщиной менее 100 нм, и поэтому широко используется при создании электронных микросхем, а также для повышения твердости, износостойчивости, коррозионной стойкости материалов.

Технологии наномодифицирования рельефа поверхности – технологии, обеспечивающие сглаживание рельефа до наноразмерного масштаба неровностей, а также формирование рельефа определенной конфигурации, содержащего наноразмерные элементы. Разновидности этих технологий: магнитно-абразивное нанополирование, наносглаживание рельефа поверхности ультрафиолетовым облучением, формирование маркирующего нанорельефа сканирующими зондами, формирование нанорельефа типа «наногазон» селективным осаждением и травлением.

Магнитно-абразивное нанополирование – полирование поверхности детали ферроабразивным нанопорошком под действием магнитного поля, в результате чего формируется поверхность с высотой неровностей менее 2 нм, а также с повышенной прочностью за счет уменьшения содержания дефектов структуры (дислокаций), которые выводятся на поверхность; применяется в процессах получения прецизионных деталей из различных материалов для точной механики и оптики.

Наносглаживание рельефа поверхности ультрафиолетовым облучением – сглаживание рельефа поверхности полиметилметакрилата до наномасштаба неровностей, которое осуществляется ультрафиолетовым облучением, вызывающим поверхностные

химические реакции, сопровождающиеся частичным удалением материала с поверхности.

Формирование маркирующего нанорельефа сканирующими зондами – нанесение надежной, визуально неразличимой маркировки с помощью сканирующих нанозондов – тонких игл с острием, имеющим нанометровый радиус закругления; такая маркировка имеет нанометровые размеры дискретных элементов, которые можно обнаружить только методами наномикроскопии.

Формирование нанорельефа типа «наногазон» селективным осаждением и травлением – создание на поверхности металла основы рельефа, состоящего из множества наностолбиков («наногазон», или «нанотрава») путем гальванического осаждения металла сквозь пористый слой керамики или полимера.

4. Технологии нанопокровтий

Нанопокровтия – упрочняющие и защитные покрытия, имеющие: 1) нанокристаллическую или нанокомпозитную структуру (наноструктурные покрытия) или 2) наноразмерную толщину (нанотолщинные покрытия), в том числе как одно-, так и многослойные, как обладающие, так и не обладающие наноструктурой. С учетом технологий получения различают напыленные, наплавленные, гальванические и другие нанопокровтия.

Технологии нанопокровтий – группа технологий нанесения нанопокровтий, включая технологии напыленных, наплавленных, гальванических, полимерных, лакокрасочных нанопокровтий.

Газотермическое напыление нанопокровтий – напыление наноструктурных покрытий путем использования напыляемого материала в виде нанодисперсных частиц (нанопорошков). Разновидности технологий газотермического напыления нанопокровтий: высокоскоростное газопламенное напыление, плазменное и детонационное напыление.

Высокоскоростное газопламенное напыление нанопокровтий – напыление нанокристаллических покрытий, которое заключается в нагреве напыляемого материала (нанопорошка) газовым пламенем и его переносе на обрабатываемую поверхность струей сжатого газа. При этом по сравнению с обычным газопламенным напылением обеспечивается гораздо более высокая скорость газового

потока за счет повышения давления в камере сгорания, а также создания специальной конструкции выходной части камеры сгорания – в форме расширяющегося сопла, обеспечивающего ускоренное истечение газового потока. Благодаря этому наночастицы напыляемого материала меньше времени находятся в зоне высоких температур и, как следствие, меньше нагреваются, потому не расплавляются и не сплавляются, что является важным условием для формирования нанокристаллической структуры.

Микроплазменное напыление нанопокровтий – напыление нанокристаллических покрытий, которое заключается в том, что в плазменную струю, образуемую в электродуге плазмотрона при подаче в нее инертного газа, вводится напыляемый материал (нанопорошок), который нагревается, плавится и направляется на обрабатываемую поверхность. При этом по сравнению с обычным плазменным напылением используются плазмотроны с малой мощностью и длиной плазменной струи, что приводит к снижению нагрева и времени пребывания наночастиц напыляемого материала в плазменной струе. Благодаря этому наночастицы не доводятся до расплавления и сплавления, в результате чего формируются нанокристаллические покрытия.

Детонационное напыление нанопокровтий – напыление нанокристаллических покрытий, в процессе которого напыляемый материал (нанопорошок) нагревается, плавится и переносится на обрабатываемую поверхность за счет энергии газового взрыва.

Холодное газодинамическое напыление нанопокровтий – напыление нанокристаллических покрытий, в процессе которого происходят подача сжатого воздуха в сверхзвуковое сопло, формирование в этом сопле сверхзвукового воздушного потока, подача в этот поток нанопорошкового материала, ускорение материала в сопле сверхзвуковым потоком воздуха и направление его на поверхность обрабатываемого изделия. Нерасплавленные холодные наночастицы металла при ударах о подложку пластически деформируются и привариваются к ней, формируя сплошное металлическое покрытие. В свою очередь, холодные наночастицы керамики, внедряясь в металлическое покрытие, уплотняют и упрочняют его.

Газопламенный распылительный пиролиз – газопламенное напыление нанопокровтий – комбинированный метод нанесения нанокристаллических покрытий, в процессе которого раствор

металлоорганического соединения подается в газопламенный поток, где он распыляется, образующиеся капли раствора сгорают, генерируя кластеры, которые, объединяясь друг с другом при столкновениях, разрастаются в наночастицы; горелка для газопламенного распылительного пиролиза, встроенная в вакуумную систему, формирует газопламенный поток, который устремляется в вакуумный объем, где он ускоряется до сверхзвуковых скоростей, втягивая с собой содержащиеся в нем наночастицы, которые осаждаются на подложку, имеющую комнатную температуру. Благодаря низкой температуре подложки наночастицы сохраняют свою первоначальную структуру (не расплавляются и не сливаются), в результате чего формируются нанокристаллические покрытия.

Лазерный пиролиз – химическое парофазное осаждение нанопокровтий – комбинированный метод нанесения нанокристаллических покрытий, в процессе которого раствор соли металла переводится в аэрозоль, который прокачивается через кварцевую трубку в направлении подложки; одновременно в кварцевую трубку коаксиально ей направляется лазерный луч, который проходит сквозь аэрозоль также в направлении подложки, которая расположена в непосредственной близости от фокальной точки линзы, фокусирующей лазерный луч; лазерный луч взаимодействует с аэрозолем, инициируя реакцию аэрозоля с атмосферным кислородом на подложке и тем самым обеспечивая формирование оксидного покрытия.

Микроплазменная эрозия – микроплазменное напыление – комбинированный метод нанесения нанокристаллических покрытий, в процессе которого металлическая мишень подвергается эрозии под действием пульсирующей плазменной струи инертного газа (аргона), при этом из мишени вырываются атомы, которые, находясь в плазменной струе, агрегируются, образуя наночастицы, осаждающиеся на обрабатываемой поверхности.

Наплавка нанопокровтий – наплавка наноконпозиционных покрытий, в процессе которой в порошок присадочного металла вводят нанопорошок тугоплавкого материала, имеющего температуру плавления значительно (на несколько сот градусов) выше температуры жидкого металла сварочной ванны. При этом тугоплавкие наночастицы перемешиваются в сварочной ванне. Так как наночастицы имеют температуру плавления более высокую, чем

температура жидкого металла сварочной ванны, то они сохраняются в твердом состоянии и при последующей кристаллизации жидкого металла сварочной ванны играют роль центров кристаллизации образующихся кристаллитов и одновременно упрочняющей дисперсной фазы наплавленного покрытия.

Нанесение гальванических нанопокровтий – нанесение гальванических (электрохимических) нанокомпозитных покрытий, в процессе которого в электролит добавляют нанопорошки, в результате чего на поверхности детали осаждаются металл и частицы порошка, которые внедряются в структуру осаждаемого матричного металла.

Нанесение полимерных нанопокровтий – нанесение полимерных нанотолщинных (толщиной от 1 до 200 нм) покрытий путем химического присоединения (химической прививки) молекул полимеров к поверхности подложки. Химическая прививка происходит в результате закрепления конца макроцепи молекулы через химическую связь с поверхностью подложки.

Нанесение лакокрасочных нанопокровтий – нанесение лакокрасочных нанокомпозиционных покрытий путем модифицирования лакокрасочных материалов наночастицами различного состава.

5. Контроль наноматериалов

Электронный микроскоп – прибор для получения многократно (до 10^6 раз) увеличенного изображения объектов, в котором вместо световых лучей (как это имеет место в оптическом микроскопе) используются пучки электронов, генерируемые в условиях глубокого вакуума. Различают два вида электронных микроскопов: просвечивающий (трансмиссионный) и сканирующий (растровый).

Просвечивающий электронный микроскоп – прибор для получения изображения ультратонкого образца (толщиной менее 100 нм) путем пропускания через него пучка электронов.

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) – класс микроскопов, позволяющих получать трехмерное изображение поверхности с высоким разрешением путем сканирования поверхности специальными приспособлениями – зондами. В зависимости от природы взаимодействия «зонд-образец» различают следующие

виды СЗМ: сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – детектируется ток вторичных и отраженных электронов; сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – детектируется туннельный ток; сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ) – детектируется силовое взаимодействие; сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП) – детектируется электромагнитное излучение.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – электронный микроскоп, в котором строят изображение внешней поверхности образца, сканируя ее электронным лучом. При взаимодействии луча с поверхностью с нее исходят вторичные и отраженные электроны, которые попадают на детектор, регистрирующий сигнал и преобразующий его в изображение поверхности. Интенсивность сигнала зависит от рельефа поверхности, размера и химического состава частиц.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – микроскоп, в котором в качестве зонда служит острая металлическая игла. Предельное пространственное разрешение СТМ определяется радиусом закругления острия иглы, которое может достигать нескольких ангстрем, и его механической жесткостью. Принцип действия СТМ основан на туннельном эффекте – квантовом переходе электронов через область (потенциальный барьер), запрещенную классической механикой.

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – микроскоп, в котором для анализа поверхности регистрируются силы межатомного взаимодействия в зазоре зонд–поверхность образца. Для определения этих сил острый зонд (игла) закрепляется на упругой консоли (кантилере). Радиус острия иглы может достигать до 1 нм.

Ближнепольный оптический микроскоп – сканирующий оптический микроскоп, в котором основным элементом является зонд в виде оптического волновода (оптоволокна), сужающегося на конце, обращенном к облучаемой поверхности образца, до очень малого диаметра, меньшего длины волны падающего света. Кончик зонда устанавливается, соответственно, на очень малом расстоянии от поверхности, также меньшем длины волны падающего света, излучаемого лазером. Рассеянный от поверхности свет регистрируется фотоприемником. Перемещая кончик зонда в непосредственной близости от образца, можно получить изображение поверхности.

6. Применение наноматериалов

Применение нанокристаллов. Кристаллические наночастицы составляют основу структуры нанокристаллических материалов. В качестве структурных элементов они входят в состав нанокомпозиционных материалов, наносуспензий (смазочные масла, смазочно-охлаждающие и топливные жидкости, лакокрасочные материалы). Также кристаллические нанопорошки используются в качестве абразивных материалов.

Применение нанокристаллических материалов. Нанокристаллические материалы благодаря высокой прочности, твердости, трещиностойкости, износостойкости и коррозионной стойкости применяются в качестве конструкционных материалов, служащих для изготовления деталей машин и обрабатывающих (режущих, буровых) инструментов, способных работать в условиях тяжелого нагружения.

Применение металлических нанокомпозитов. Нанокомпозиты типа WC-Co, а также нанокомпозиты на стальной, алюминиевой или магниевой матрице с включениями наночастиц керамики или фуллеренов, благодаря высокой прочности, твердости и износостойкости служат для изготовления деталей машин. Нанокомпозиты на медной матрице с включениями наночастиц керамики или синтетических алмазов приобретают повышенную прочность, сохраняя при этом высокую электропроводность медной матрицы, что делает их перспективными для изготовления электроконтакторов, работающих при высоких динамических нагрузках.

Чугун с добавками фуллеренов приобретает пластичность.

Нанокомпозиты, содержащие графен и олово, способны заметно увеличить емкость литий-ионных аккумуляторов и уменьшить их вес.

Применение полимерных нанокомпозитов. Нанокомпозиты на основе политетрафторэтилена, содержащие в качестве наполнителя нанопорошок $MgAl_2O_4$, обладают более высокой износостойкостью, чем традиционные аналоги, содержащие в качестве наполнителя кокс и дисульфид молибдена (при той же прочности и пластичности), что делает их перспективными для изготовления деталей машин.

Мембраны из полимерных нанокомпозитов, содержащих в качестве наполнителя глины, имеют повышенные барьерные свойства

по отношению к различным газам, что позволяет эффективно использовать их при производстве упаковочных материалов для пищевых продуктов, как сосудов, так и пленок. Использование фуллеренов в полимерных композитах способно увеличить их прочность, термоустойчивость и радиационную стойкость, уменьшить коэффициент трения.

На основе эпоксидной смолы с добавками фуллеренов разработаны клеевые композиции, которые применяются в ремонтном производстве.

При герметизации различных соединений, а также в качестве уплотнителей используются нанокompозиты на основе эпоксидной смолы, модифицированной углеродными нанотрубками.

Пластики, наполненные углеродными нанотрубками, способны экранировать электромагнитное излучение, поэтому их эффективно использовать в качестве экранов, защищающих компьютерную и электронную технику от источников, генерирующих электромагнитные импульсы. Кроме того, нанокompозиты на основе полимерных матриц и нанотрубок способны изменять свою электропроводность за счет смещения нанотрубок относительно друг друга при механическом воздействии. Это свойство можно применять для создания микросенсоров, определяющих интенсивность механического воздействия за сверхкороткие промежутки времени.

Введение в полимерную матрицу наночастиц Ag обеспечивает бактерицидные свойства, наночастиц ZnO – способность поглощать (экранировать) ультрафиолетовое излучение.

Добавление графена к эпоксидным композитам повышает жесткость и прочность материала по сравнению с композитами, содержащими углеродные нанотрубки. Графен лучше соединяется с эпоксидным полимером, более эффективно проникая в структуру композита. Нанокompозиты на основе графена можно использовать при производстве деталей машин, которые должны быть одновременно легкими и устойчивыми к внешним воздействиям.

Применение резиновых нанокompозитов. При ремонте машин большой объем работ составляет замена изношенных резинотехнических изделий (шин, ремней, уплотнителей и т. д.). Для повышения срока службы и эксплуатационных свойств резины в нее вводят нанодисперсные наполнители: графит, технический (аморфный)

углерод, продукты биохимической переработки природных углей. Для повышения механических свойств шинной резины (прочность, сопротивление раздиру, сцепление с металлокордом) ее наполняют металлическими нанопорошками. Модифицирование резин из каучуков (для крупногабаритных шин) наноалмазами обеспечивает увеличение прочности на разрыв, эластичности, износостойкости и морозостойкости, стойкость к абразивному износу.

Применение наногерметиков. Долговечность и эффективность работы машин зависит от герметичности неподвижных фланцевых соединений. Улучшение герметичности уплотнений способствует снижению расхода топливно-смазочных материалов, увеличению ресурса деталей и уменьшению негативного влияния машин на экологическую обстановку. Для улучшения свойств герметиков в их состав вводят в качестве наполнителей наночастицы, которые позволяют получать герметики с нанокompозитой структурой.

Применение нанопористых материалов – цеолитов. Области применения цеолитов: очистка питьевых вод, осушка и очистка газов, промежуточных и конечных продуктов органического синтеза в системах катализа, сорбция токсичных веществ в жидких и газовых средах, сорбция радионуклидов, добавки при производстве цемента, бумаги, компоненты удобрительных смесей, дезодорирования животноводческих помещений, использование в других технологиях.

Применение нанопористых мембран. Важнейшее свойство нанопористых мембран – полупроницаемость, благодаря чему их эффективно использовать для разделения жидких и (или) газовых смесей, компоненты которых имеют различную проницаемость. Нанопористые мембраны применяются для отделения субмикронных частиц в биологии и медицине, удаления избытка воды из фруктовых соков, получения молочных концентратов и очистки их от примесей, в мембранном катализе, основанном на избирательном переносе через мембрану, как катализатор вещества, участвующего в реакции; для тонкой очистки воздуха, газообразных и жидких технологических сред.

Применение фуллеренов. Фуллерены благодаря высокой прочности применяются в качестве наполнителей при создании нанокompозитов, а также в качестве присадок к смазочным материалам. Фуллерены обладают высокой сорбционной способностью, как сорбенты намного превосходят активированный уголь.

Применение фуллеритов. В фуллеритах полностью сохраняется жесткая структура фуллеренов, которые соединяются между собой прочными связями. Это приводит к появлению пространственных каркасов, имеющих большую жесткость и твердость (твердость фуллеритов выше, чем у алмазов). Фуллериты применяют для создания сканирующих микропрофилометров-твердомеров, в которых игла для измерения твердости и зонд сделаны из фуллерита.

Применение графена. Графен является одним из самых прочных материалов, при этом он хорошо гнется и легко сворачивается в трубку. Это сверхтонкий эластичный материал. На основе графена можно конструировать новые прочные, сверхтонкие, легкие и эластичные материалы для изготовления деталей машин. В смеси с пластмассами графен позволяет создавать композитные проводящие материалы, устойчивые к действию высоких температур.

Благодаря большой электрической емкости графена (способности накапливать электрический заряд) его можно использовать в аккумуляторах.

Графен можно применять в качестве чувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ (NH_3 , CO , H_2O , NO_2 и др.), присоединенных к поверхности пленки графена. Принцип действия этого сенсора заключается в том, что разные молекулы способны разным образом изменять электрическое сопротивление графена.

На основе листов графена можно делать сверхтонкие фильтры для высокой степени опреснения и очистки воды.

Применение нанопластин графита. Нанопластины графита близки по свойствам графену. Их можно использовать в качестве наполнителей полимерных матриц для придания электро- и теплопроводности получаемым нанокompозитам. Применение нанопластин графита в нанокompозитах более выгодно по сравнению с дорогостоящими углеродными нанотрубками и графеном, промышленное получение которого пока не освоено.

Применение углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими свойствами: большой прочностью (особенно велика прочность на растяжение, запас которой для однослойных нанотрубок в 20 раз больше, чем для стали) и, вместе с тем, большой упругостью при изгибе (в месте изгиба

они расплющиваются, т. е. ведут себя подобно макроскопическим резиновым трубкам).

Из нанотрубок делают зонды, устанавливаемые на кантилеверах атомных силовых микроскопов. Такой зонд при ударе о твердую поверхность не ломается, а изгибается, возвращаясь затем в исходное состояние, из-за малого диаметра и большой длины может проникать в глубокие поверхностные впадины, недоступные для обычных зондов. Так как нанотрубки электропроводны, то их можно использовать в качестве зондов в сканирующих туннельных микроскопах. Нанотрубки перспективно использовать в наномеханике, например, для создания наноподшипников. Нанотрубки широко применяются в качестве наполнителя при создании нанокompозитов.

Применение углеродных нановолокон. Углеродные нановолокна имеют большую упругость и прочность на разрыв: если волокно сделать толщиной с человеческий волос (50 мкм), то оно выдерживает груз в 2 кг, в то время как стальная проволока той же толщины – только 200 г. Другие важнейшие свойства углеродных нановолокон: высокая электропроводность, высочайшая коррозионная стойкость, постоянство механических свойств при самых разных температурах (от криогенных до 1000 °С и выше) и прекрасная совместимость с живыми тканями. Углеродные нановолокна применяются в качестве армирующих элементов нанокompозиционных материалов.

Применение наноалмазов. Наноалмазы обладают большой прочностью, благодаря чему используются в качестве армирующих элементов нанокompозиционных материалов, в частности гальванических нанокompозиционных покрытий, а также в качестве абразивных (полировальных) материалов и добавок к смазочным маслам. Детонационные наноалмазы обладают высокоразвитой поверхностью, и, соответственно, большой сорбционной емкостью и каталитической способностью, что делает их привлекательными для использования в качестве селективных адсорбентов и катализаторов.

Применение наномодифицирования приповерхностного слоя. В приповерхностном слое формируется нанокристаллическая структура с повышенной прочностью, твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, поэтому наномодифицирование

приповерхностного слоя деталей способствует существенному повышению их качества. Металлические материалы с приповерхностным нанопористым слоем перспективны для применения в качестве катализаторов синтеза химических соединений, сорбентов углеводородных загрязнений.

Применение наномодифицирования рельефа поверхности. Формирование nanoшероховатой поверхности требуется в процессах получения прецизионных деталей из различных материалов для точной механики и оптики, микронаномеханики и микронаанофлюидики (миниатюрных гидравлических устройств). Микронаномаркирование поверхности различных изделий применяется для защиты их от подделок, копирования или несанкционированного использования.

Формирование «наногазона» на поверхности требуется для создания самоочищающихся материалов, обладающих «эффектом листьев лотоса».

Применение нанопокровтий. Напыленные и наплавленные нанопокровтия благодаря высоким механическим, тепловым и химическим свойствам наиболее востребованы при изготовлении деталей машин, работающих в экстремальных условиях (высокая температура, агрессивные среды), при форсированных режимах, а также металлообрабатывающего инструмента.

Привитые полимерные покровтия применяют для снижения трения деталей машин; в качестве защитных покровтий для изделий из металла, керамики, стекла, дерева, в т. ч. покровтий, предотвращающих биообрастание, обладающих водо- и грязеотталкивающими свойствами; гидрофобных покровтий линий электропередач, предотвращающих обледенение; при изготовлении фильтров, сенсоров, катализаторов. Модифицирование лакокрасочных материалов наночастицами различного состава дает возможность обеспечить сочетание в них таких свойств, как высокая эластичность, твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, гидрофобность.

Применение нанодисперсных присадок к смазочным маслам. Нанодисперсные присадки к смазочным маслам позволяют осуществлять безразборный технический сервис машин, под которым понимается комплекс мероприятий по техническому обслуживанию и ремонту машин в процессе их непрерывной эксплуатации,

проводимых без разборочно-сборочных работ. Безразборный технический сервис может включать операции приработки (обкатки), диагностики, профилактики (сезонной подготовки), автохимического тюнинга, очистки и восстановления как отдельных узлов, так и машин в целом. Для проведения безразборного технического сервиса используются различные ремонтно-восстановительные наносредства, к которым относятся как нанодобавки к смазочным материалам, так и самостоятельные нанопрепараты.

Применение нанодисперсных добавок к топливу. Для улучшения условий использования бензина и дизельного топлива в них вводят нанокатализаторы – нанодисперсные добавки, обладающие высокой каталитической активностью. Наличие нанокатализаторов в бензине и дизтопливе существенно снижает образование загрязнений и отложений в системах подачи топлива, впускных и выпускных системах, камерах сгорания, в каталитических нейтрализаторах отработавших газов.

Высокоэффективным топливом для теплоэлектростанций и котельных установок являются водно-угольные наносuspензии, содержащие уголь в нанодисперсном состоянии. Уголь в наносuspензиях при сжигании выгорает практически полностью, что делает возможным их использование в парогазовых установках.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания по организации самостоятельной работы по
дисциплине**

Основы технологии функциональных наноматериалов
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Химия современных материалов и технологий

Предисловие

Значительный интерес научных и технических кругов к изучению способов получения, структуре и свойствам наноразмерных систем обусловлен многообразием и уникальностью вариантов их практического применения.

Малый размер структурных составляющих — обычно до 100 нм — определяет отличие свойств наноматериалов от массивных аналогов. Поскольку любое вещество состоит из дискретных единиц, называемых атомами, ожидалось, что это даст принципиальную возможность построения и конструирования структуры материала атом за атомом.

Например, если на один байт информации требуется 100 атомов, то тогда все книги, которые когда-либо были написаны, могут уместиться в кубе с длиной ребра около 0,5 мм. Хранение информации в малых объемах, увеличение скорости передачи информации — это только одна из причин возрастающего интереса к системам и устройствам, которые имеют наноразмеры.

Другая причина в том, что **наноматериалы** обнаруживают новые и часто уникальные или более высокие свойства по сравнению с традиционными материалами. Это, в свою очередь, открывает их новые технологические применения.

Понятием «**нанотехнология**» обозначают технологический процесс производства наноразмерных или состоящих из наноразмерных элементов материалов, а также процессы получения наноматериалов.

Таким образом, нанотехнология подразумевает получение наноструктур с использованием атомно-молекулярных элементов и синтез из них более крупных систем.

Впервые термин «нанотехнология» был применен японским ученым К. Танигучи в 1974 году.

Научные исследования, связанные с проблемой создания наноразмерных систем, проводились уже более 100 лет назад.

Еще в 1857 году Майкл Фарадей синтезировал золото в коллоидном состоянии, размер частиц которого составляет от долей микрометра до 10 нм.

Т. Грэхем (Томас Грэм[1] (англ. Thomas Graham; 21 декабря 1805, Глазго — 16 сентября 1869, Лондон) — шотландский химик, который известен как один из основателей коллоидной химии) использовал термин «коллоид» для описания суспензий, содержащих частицы диаметром от 1 до 100 нм.

В начале XX века коллоиды изучали такие знаменитости, как Д. У. Рэлей, Д. К. Максвелл, А. Эйнштейн. В это же время в США и Германии стали получать субмикронные порошки с использованием электрической дуги, плазмы, газовой конденсации.

Использование коллоидов можно считать одним из первых практических приложений наноматериалов. Также достаточно давно применяются такие вещества, как аэрозоли, гели, красящие пигменты, содержащие в качестве

одной из составляющих ультрадисперсные частицы.

В России (СССР) научно-техническое направление по получению и изучению свойств ультрадисперсных материалов сложилось в 50-е годы XX века. На предприятиях атомной промышленности впервые в мире были получены порошки металлов с размером частиц около 100 нм, которые были успешно применены при изготовлении высокопористых мембран для диффузионного метода разделения изотопов урана. За данную разработку группа ученых во главе с И. Д. Мороховым в 1957 году была удостоена Ленинской премии. В 60-е годы в Институте физической химии АН СССР был разработан левитационный метод получения ультрадисперсных порошков.

В 70-е годы в нашей стране появилось большое количество новых методов получения ультрадисперсных материалов, в том числе с помощью электрического взрыва проводников и плазмохимического синтеза. В частности, в МИСиС в это время велись систематические исследования по синтезу металлических и оксидных нанопорошков простого и сложного составов химическими методами. Это позволило существенно расширить ассортимент ультрадисперсных материалов.

Позднее, в 1979 году был создан Координационный совет при АН СССР по научно-техническому направлению «Ультрадисперсные системы», который успешно функционировал до 1992 г.

В бывшем СССР, а ныне и в России большую роль в исследовании свойств наноматериалов сыграла высшая школа. Начиная с 1985 г., в этих работах принимало участие более 30 вузов. Многие коллективы продолжают свои работы и в настоящее время.

Идею построения малых объектов на атомном уровне высказал 29 декабря 1959 года Ричард Фейнман, лауреат Нобелевской премии по физике за 1965 год, в своем известном выступлении «Как много места там, внизу». Он произнес: «Я не боюсь предположить, что в будущем мы сможем располагать атомы по своему желанию... Многие проблемы химии и биологии были бы решены, если бы мы могли до предела развить наши способности видеть то, что мы делаем, и работать на атомарном уровне. Я думаю, что такое развитие неизбежно».

Введение понятия «наноструктурные материалы» обычно связывают с именем немецкого ученого Г. Глейтера. В начале 80-х годов им была предложена технология получения наноструктурных материалов, заключающаяся в изготовлении нанопорошков методом испарения- конденсации и последующей их консолидации при высоких давлениях.

В 1980 году были проведены исследования кластеров, содержащих менее 100 атомов. А в 1985 году Р. Смайли и Н. Крото с группой сотрудников нашли спектрографическое подтверждение существования нового класса нанораз- мерных сред — фуллеренов.

В 1986 году Э. Дрекслер, ученик Р. Фейнмана, опубликовал книгу «Машины созидания: приход эры нанотехнологии».

С помощью сканирующего туннельного микроскопа в 1989 году в лаборатории компании ВМ на поверхности монокристалла никеля была

сложена аббревиатура фирмы из 35 ксеноновых атомов.

В 1991 году С. Ииджима сообщил об исследовании углеродно- графитовых трубчатых нитей.

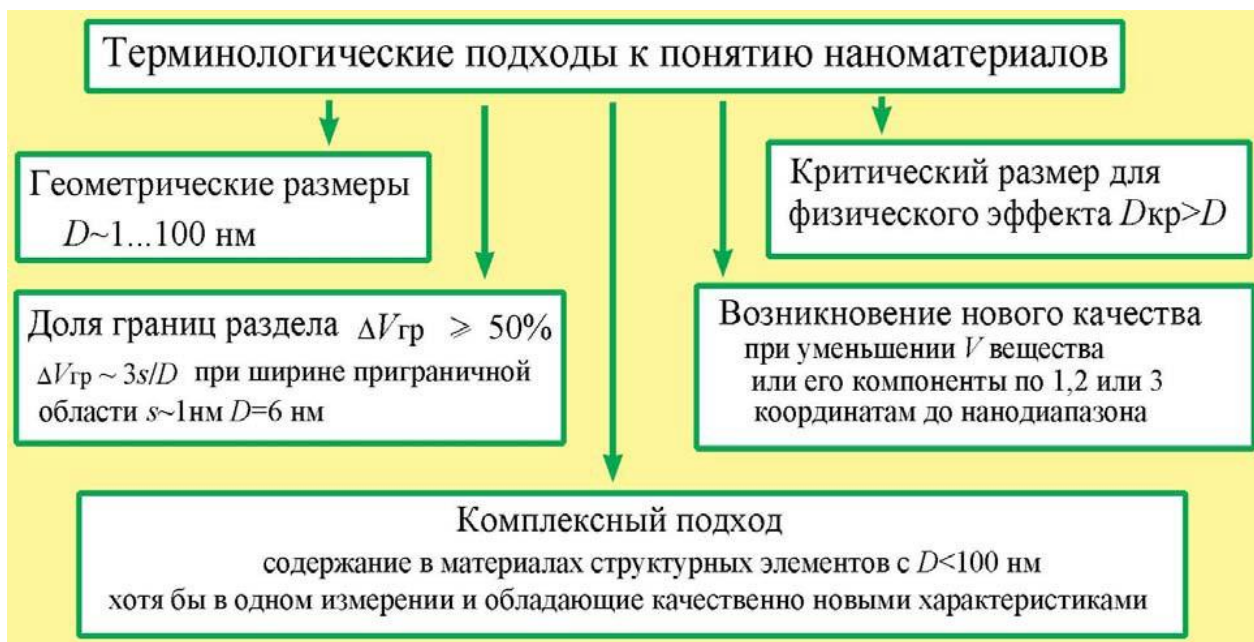
За последнее десятилетие во многих промышленно развитых странах сформировалось научно-техническое направление «Нано-частицы, -материалы, -технологии и -устройства», которое становится самым быстрорастущим по объему финансирования в мире. Уже действуют национальные, а также транснациональные фирмы, занимающиеся производством наноматериалов, а также крупномасштабными исследованиями в этой области.

ПОНЯТИЕ О НАНОМАТЕРИАЛАХ. ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И ТИПЫ СТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ

1. Терминология

Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям в настоящее время только устанавливается.

Существует несколько подходов к тому, как определять, что такое наноматериалы (рис.1).



99

Рис.1. Терминологические подходы к понятию наноматериалов.

Самый простой подход связан с геометрическими размерами структуры таких материалов.

Согласно такому подходу материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называют наноструктурными (или иначе **нанофазными, нанокристаллическими, супрамолекулярными**).

Выбор такого диапазона размеров не случаен, а определяется существованием ряда размерных эффектов и совпадением размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических

явлений. Нижний предел считается связанным с размером равным размеру трех первых координационных сфер широко распространенных кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой, что для железа составляет около 0,5 нм, а для никеля - около 0,6 нм.

Величина верхнего предела обусловлена тем, что заметные и интересные с технической точки зрения изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) начинаются при снижении размеров зерен именно ниже 100 нм.

Второй подход связан с огромной ролью многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах в формировании их свойств.

В соответствии с ним размер зерен (D) в наноматериалах определялся в интервале нескольких нанометров, т.е. в интервале, когда объемная доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет примерно $\Delta V \approx 50\%$ и более.

Эта доля приблизительно оценивается из соотношения $\Delta V \sim 3s/D$, где s — ширина приграничной области. При разумном значении s около 1 нм 50% — я доля поверхностей раздела достигается при $D = 6$ нм.

Существует так же **третий подход**, в соответствии с которым для наноматериалов наибольший размер одного из структурных элементов должен быть равен или быть меньше, размера, характерного для определенного физического явления.

Так для прочностных свойств это будет размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств — размер однодоменного кристалла, для электропроводности — длина свободного пробега электронов.

Существенными недостатками такого подхода являются, во-первых, несоответствие размеров структурных элементов для разных свойств и материалов и, во-вторых, различность характерных размеров для разных состояний одного и того же материала.

Четвёртый подход: некоторые ученые считают, что если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к **наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними - к нанотехнологиям.**

Пятый подход — комплексный, включающий элементы первых четырёх подходов в той или иной комбинации.

Наиболее полноценная на сегодняшний момент терминология предложена в работах, где используются следующие термины:

нанотехнология - совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

наноматериалы - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

наносистемная техника - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям

Следует отметить, что наряду с термином **наноматериалы**, который к настоящему времени получает все более широкое применение, получили распространение также равноправные термины «**ультрадисперсные материалы**», «**ультрадисперсные системы**» (в отечественной литературе) и «**наноструктурные**».

2. Классификация наноматериалов

Наноматериалы можно разделить на четыре основные категории (рис. 2).



Рис. 2. Классификация наноматериалов

Первая категория включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм.

К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна., очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т.п...

Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких их слоев (для пленки).

В связи с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде наноизделий

Вторая категория включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне 1 мкм...1 мм.

Обычно это проволоки, ленты, фольги.

Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов и их можно классифицировать как наноматериалы с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

Третья категория представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких мм).

Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1...100 нм.

В свою очередь третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса.

В первый класс входят однофазные материалы (микроструктурно однородные материалы), структура и/или химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне.

Их структура, как правило, находится в состоянии далеко от равновесия.

К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы.

Ко второму классу можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом.

Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

Вторая и третья категории наноматериалов подпадают под более узкие определения **нанокристаллических** или **нанофазных материалов**.

К *четвертой категории* относятся композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов.

При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой пленкой) и второй категории (например, композиты упрочненные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием).

Можно выделить также композиционные материалы со сложным использованием наноконпонентов.

3. Основные типы структур наноматериалов

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят.

В связи с этим целесообразно классифицировать структуры наноматериалов по этим признакам (рис. 3).

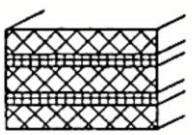
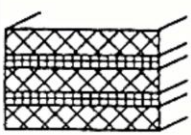
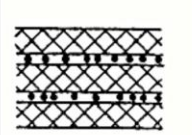
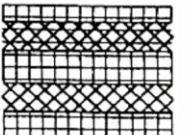
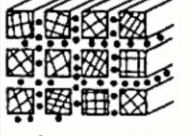
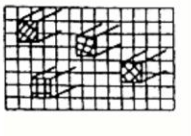
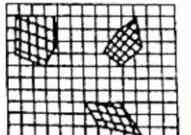
Характер распределения	кристаллитное			матричное
Химический состав	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав и кристаллитов и границ различный	кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Рис. 3. Классификация структур наноматериалов.

По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волоконистые (столбчатые) и равноосные.

Разумеется толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения порядка 100 нм и менее.

Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ обычно выделяют четыре группы наноматериалов:

К первой относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы.

Их называют также однофазными.

Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры.

Ко второй группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третья группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав.

Четвертую группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся в частности дисперсно-упрочненные материалы.

3. Физические причины специфики наноматериалов

Наиболее сильные изменения свойств наноматериалов и наночастиц наступают в диапазоне размеров кристаллитов порядка 10..100нм. Основные физические причины этого можно проиллюстрировать на рис 4.

1. Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (его толщину принимают, как правило, порядка 1 нм), по сравнению с мезо- и микрочастицами заметно возрастает. Чем меньше частица тем больше доля поверхностных атомов. В пределе вся частица состоит из поверхностных атомов.

а) У поверхностных атомов, в отличии от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами.

Для атомов находящихся на выступах и уступах поверхности ненасыщенность связей еще выше. Выше их энергетическая активность!

б) В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки.

в) Другим аспектом является тот факт, что свободная поверхность является стоком бесконечной емкости для точечных и линейных кристаллических дефектов (в первую очередь вакансий и дислокаций).

г) При малых размерах частиц этот эффект заметно возрастает, что может приводить к выходу большинства структурных дефектов на поверхность и очистке

материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей.

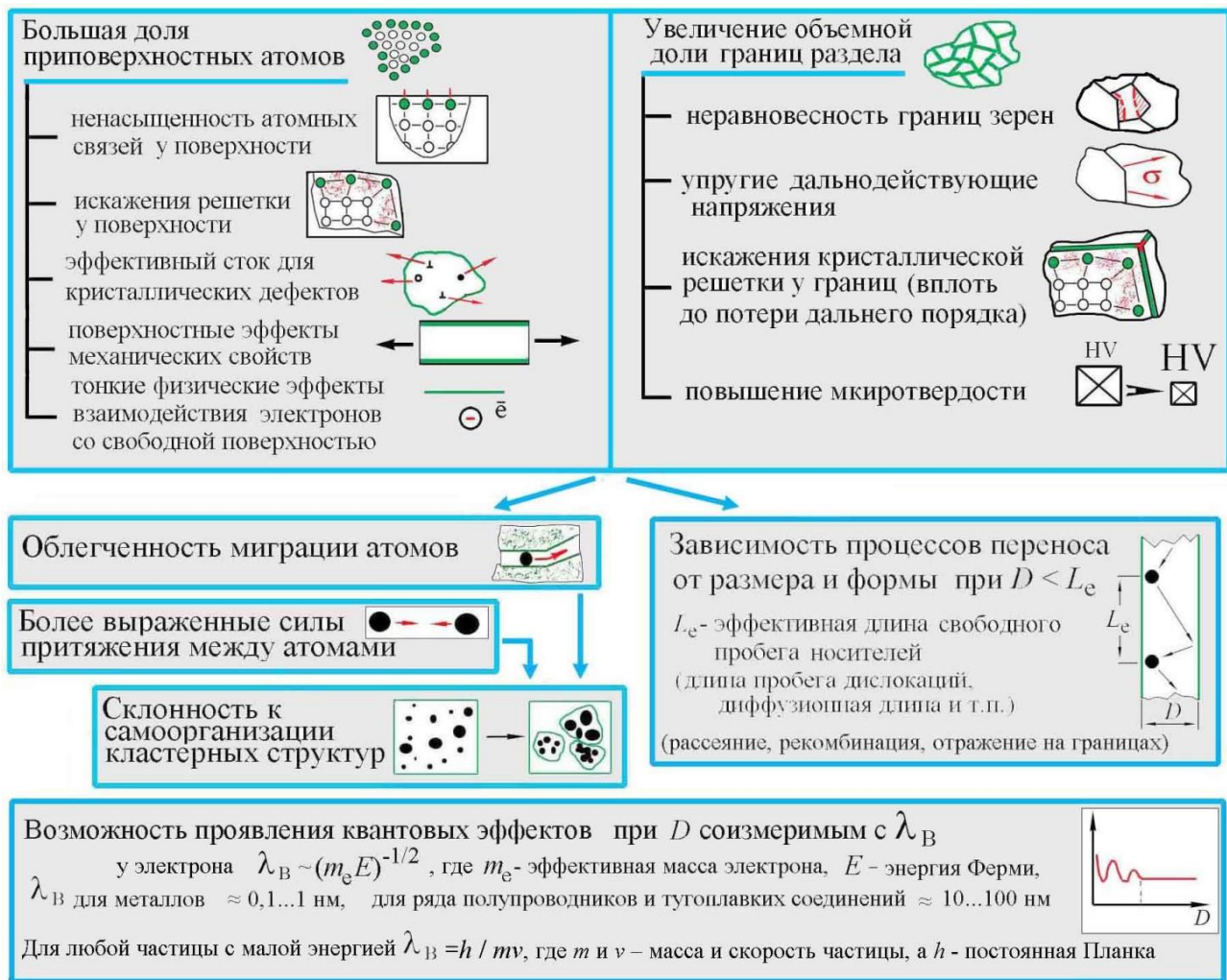


Рис. 4. Основные физические причины специфики наноматериалов

В настоящее время установлено, что процессы деформации и разрушения протекают в тонком приповерхностном слое с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет возникновение ряда физических эффектов, в т.ч. физического предела текучести и физического предела усталости.

Для наночастиц весь материал будет работать как приповерхностный слой, толщина которого оценивается в диапазоне порядка $0,5 \dots 20$ мкм.

Можно также указать на тонкие физические эффекты, проявляющиеся в специфическом характере взаимодействия электронов со свободной поверхностью.

2. Следующей причиной специфики свойств наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах.

При этом можно выделить объемную долю следующих составляющих: границ раздела, границ зерен и тройных стыков.

Установлено, что с уменьшением размера зерна от 1 мкм до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается с 0,3 до 87,5 %. Объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают одинакового значения (по 50%) при размере зерна порядка 5 нм..

После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. С этим связывают аномальное падение твердости в этом интервале размеров зерна.

Комплексные экспериментальные исследования показали, что границы зерен носят неравновесный характер (т.е не соответствующий при данных температуре и давлению нормальному состоянию), обусловленный присутствием зернограницных дефектов с высокой плотностью.

Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнедействующих упругих напряжений; границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограницные дислокации и их комплексы.

Неравновесность границ зерен вызывает возникновение высоких напряжений и искажения кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных смещений атомов, вплоть до потери дальнего порядка.

Искажённые структуры соседних границ зёрен вынуждены подстраиваться друг к другу, это приводит к развитию напряжений.

Результатом является значительное повышение микротвердости.

Важным фактором, действующим в наноматериалах является также склонность к появлению кластеров.

Облегчение миграции атомов (групп атомов) вдоль поверхности и по границам раздела, и наличие сил притяжения между ними, которые для наноматериалов больше по сравнению с традиционными материалами, часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур на подложке.

Этот эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур для оптики и электроники.

Причины активации сил межчастичного взаимодействия между частицами малого размера

При переходе вещества от макроразмеров к наноразмерам происходит резкое изменение их свойств.

Изменения связаны с двумя основными причинами:

- *увеличением доли поверхности и*
- *изменением электронной структуры в силу квантовых эффектов.*

Свойства атомов, находящихся вблизи поверхности, отличаются от свойств атомов, находящихся в объеме материала, поэтому ***поверхность материала можно рассматривать как особое состояние вещества.***

Чем больше доля атомов, находящихся на поверхности, тем сильнее эффекты, связанные с поверхностью.

Большой процент атомов, находящихся на поверхности при малом числе атомов в наночастице, является одним из принципиальных факторов, приводящих к различию свойств наноструктур и объемных материалов.

Доля поверхностных атомов становится все больше по мере уменьшения размеров частицы.

Для наночастиц практически все атомы «поверхностные», поэтому их химическая активность очень велика.

По этой причине наночастицы металлов в свободном состоянии самопроизвольно стремятся объединиться.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Понятия: «нанотехнология», «наноматериалы», «наносистемная техника». История развития нанотехнологии.
2. Агрегатные состояния вещества. Химическая связь. Силы Ван-дер-ваальса. Сопоставление различных видов связи.
3. Причины активации сил межчастичного взаимодействия между частицами малого размера.
4. Понятие о дисперсных системах. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию.
5. Классификация дисперсных систем по размерам. Классификация по мерности.
6. Терминологические подходы к понятию наноматериалов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 2

Понятие о дисперсных системах. Классификация дисперсных систем

В настоящее время в сфере изучения и производства дисперсных систем применяется большое количество терминов.

В том случае, когда структурные и морфологические элементы материала имеют размеры от 10^{-8} до 10^{-9} м, для его определения используются такие понятия, как *наноматериалы, нанокристаллы, наночастицы, нанокомпозиты, нанофазы, наноразмерные среды*, а также *кластеры, микрокластеры; малые, ультрамалые, коллоидные и субколлоидные частицы; ультрадисперсные, высокодисперсные, субмикрорекристаллические, ультратонкие порошки*.

Также встречаются следующие термины: молекулярные агрегации, кристаллические кластеры, металлофлюиды; молекулярно-дисперсные, коллоидно-дисперсные, микрогетерогенные системы.

Кроме того, применяются и термины коллоидной химии: золь, гель, аэрозоль, аэрогель.

К сожалению, по сей день нет устоявшейся и общепринятой терминологии в области дисперсных сред.

Тем более нет метрологического обеспечения изучения и производства наносистем.

Для того чтобы разобраться в понятиях и определениях наноразмерных материалов, необходимо рассмотреть всю совокупность дисперсных систем и их классификации.

Дисперсные системы — образования из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

В дисперсной системе по крайней мере одна из фаз распределена в виде мелких частиц в другой, сплошной, фазе.

Раздробленную (прерывную) часть дисперсной системы принято называть **дисперсной фазой**, а нераздробленную (непрерывную) — **дисперсионной средой**.

Способов классификации существует множество.

Мы рассмотрим классификацию дисперсных систем на основе следующих признаков:

- агрегатных состояний дисперсной фазы и дисперсионной среды; мерности дисперсной фазы;
- размера частиц дисперсной фазы.

1. Классификация по агрегатному состоянию

Впервые дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды классифицировал В. Оствальд в 1891 г.

Согласно этой классификации возможны девять комбинаций дисперсной фазы и дисперсионной среды, каждая из которых может находиться в виде газа, жидкости и твердого тела.

На практике реализуются только восемь комбинаций, поскольку газы в нормальных условиях неограниченно растворимы друг в друге и, следовательно, образуют гомогенную систему.

Классификация, предложенная В. Оствальдом, в настоящее время является наиболее общепризнанной.

Она оказалась весьма удобной для рассмотрения всего многообразия возможных дисперсных систем.

Классификация дисперсных систем в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды приведена в табл. 1.

Классификация дисперсных систем по
агрегатному состоянию фаз

Таблица 1.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	Газовая	Жидкая	Твердая
Газовая	—	Аэрозоли, туманы, капли	Аэрогели, аэрозоли, порошки, дымы, пыль
Жидкая	Пены, газовые эмульсии	Эмульсии, кремы	Золи, гели, эмульсии, пасты
Твердая	Твердые пены, фильтры, сорбенты, мембраны	Твердые эмульсии	Твердые золи, сплавы, композиты, покрытия, пленки

10

Приведем некоторые определения.

Золи — седиментационно-устойчивые высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В силу сложившейся традиции золи часто называют коллоидными растворами.

Коллоидные системы (коллоидно-дисперсные системы, коллоиды) — предельно высокодисперсные (микрогетерогенные) системы. Частицы дисперсной фазы в коллоидной системе — коллоидные частицы — обычно

имеют размер от 1 нм до 100 нм. В газе или жидкости они свободно и независимо одна от другой участвуют в интенсивном броуновском движении, равномерно заполняя весь объем дисперсионной среды.

Аэрозоли — дисперсные системы, в газовой дисперсионной среде которых находятся во взвешенном состоянии твердые или жидкие частицы дисперсной фазы.

Гели — высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, содержащей структурную сетку (каркас), образованную частицами дисперсной фазы.

Типичные гели в виде студенистых осадков образуются из золей при их **коагуляции** (*слиянии или объединении под действием сил межчастичного взаимодействия*) или в процессах выделения новой фазы из пересыщенных растворов.

Если дисперсионная среда газообразная, то образуются **аэрогели**.

Порошки — двухфазные системы, представляющие собой твердые частицы дисперсной фазы, распределенные в воздухе или другой газовой среде.

Или, другими словами, порошки представляют собой совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел или их агломератов (агрегатов).

Обычно к порошкам относят большинство сыпучих материалов.

Однако термин «порошки» корректно применять к высокодисперсным системам с такими размерами частиц, при которых сила межчастичного взаимодействия становится соизмерима или больше их веса.

Согласно данному условию, размер каждой частицы лежит, как правило, в пределах от 0,001 до 1000 мкм.

Дисперсные фазы величиной менее 0,001 мкм обычно называют **кластерами (!?)**, 1000 мкм и более — **гранулами**.

В физике расплавов кластерами называют группировки атомов, не имеющих собственные границы раздела. Следовательно кластеры - это не фазы!

Порошки, состоящие из частиц с размером менее 1 мкм, взвешенные в газовой фазе и участвующие в **броуновском движении**, образуют аэрозоли, пыли и дымы.

Частица — единица порошка, которую нельзя легко разделить в обычных сепарационных процессах.

Частица может состоять из нескольких зерен (рис. 1), поэтому термин «**зерно**» — не синоним термину «**частица**».

Агломерат (агрегат) — несколько частиц, соединенных в более крупные образования.

Агрегаты и агломераты ¹¹ различают по наличию внутренней пористости.

В агломератах присутствуют межчастичные пустоты (рис.2, а), **в агрегатах — нет** (рис.2, б).

2. Классификация по размерам

Классификация дисперсных систем по размерам и удельной поверхности дисперсной фазы достаточно широко используется в различных областях науки и производства.

При этом используются различные критерии, что порождает большое количество классификаций и определений одного и того же материала.

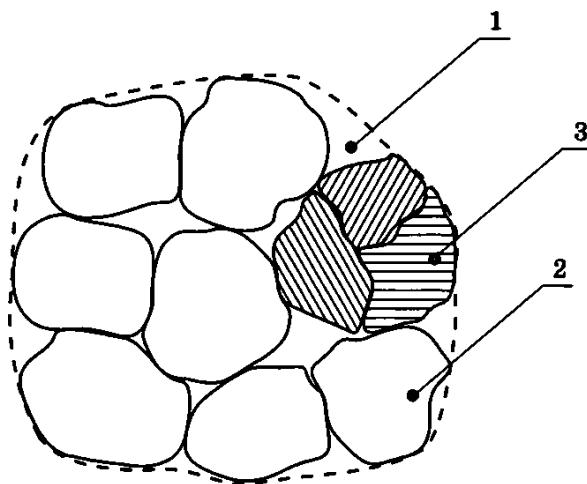


Рис. 1. Соотношение агрегатов, частиц и областей когерентного рассеяния (ОКР): 1 — агрегат; 2 — частица; 3 — ОКР.

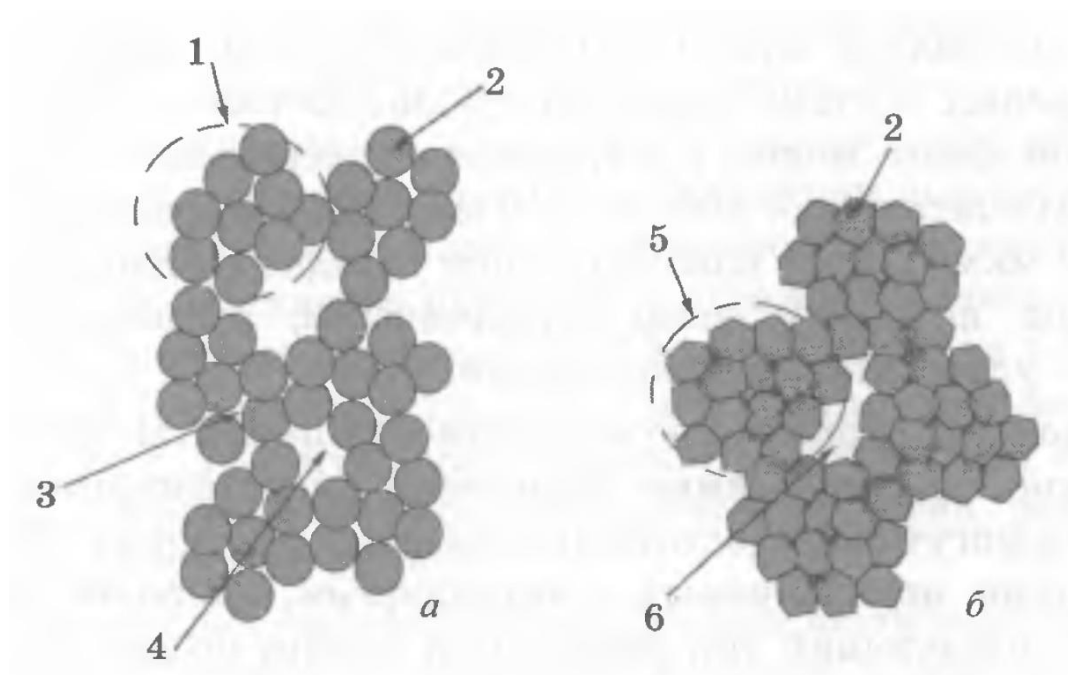


Рис. 2. Схематическое изображение агломерированного (а) и агрегированного (б) порошка; 1— агломерат, 2 — первичная частица, 3 — внутриагломератная пора, 4 — межагломератная пора, 5 — агрегат, 6 — межагрегатная пора.

Рассмотрим некоторые из них.

В первом приближении дисперсные системы можно разделить на

грубодисперсные и тонко- (высоко-) дисперсные.

Последние называются также **коллоидно-дисперсными** или просто **коллоидными системами**.

В грубодисперсных системах частицы имеют размеры от 1 мкм и выше, их удельная поверхность не более 1 м²/г; в коллоидных — от 1 нм до 1 мкм, удельная поверхность может достигать сотен м²/г.

В начале прошлого века, на заре создания высокоточных средств исследования материалов, была предложена **классификация дисперсных систем в зависимости от возможности их измерения различными видами микроскопов**.

При этом частицы делились на три типа:

- с размером более 0,2 мкм, обнаруживаемые оптическим микроскопом;
- с размером 0,2-0,02 мкм, исследование которых возможно ультрамикроскопом;
- с размером 0,02-0,05 мкм, названные «нульмерными» частицами, не обнаруживаемые ультрамикроскопом.

В коллоидной химии принята следующая **классификация дисперсных систем**:

- молекулярно-дисперсные — размер дисперсной фазы менее 1 нм;
- высокодисперсные — 1-100 нм;
- среднедисперсные — 100 нм - 10 мкм;
- грубодисперсные — более 10 мкм.

В этой классификации нередко среднедисперсные системы называют

микрогетерогенными, а высокодисперсные — **ультрамикрогетерогенными**.

В каждой отрасли промышленности приняты, как правило, свои, так называемые отраслевые классификации.

Правда, они могут быть достаточно близки друг к другу.

Так, для порошков, используемых в металлургии, наиболее распространен следующий ¹¹**тип разделения частиц по дисперсности**:

- ультратонкий порошок — размер частиц менее 500 нм;
- весьма тонкий порошок — 500 нм - 10 мкм;
- тонкий порошок — 10-40 мкм;
- порошок средней крупности — 40-150 мкм;
- грубый (крупный) порошок — 150-500 мкм.

Для отдельных видов порошков, выпускаемых крупнотоннажными партиями, приняты и другие классификации.

Так, для **железных порошков дисперсность характеризуется четырьмя классами**:

- крупные — более 450 мкм;
- средние — 160-450 мкм;
- мелкие — менее 160 мкм;
- весьма мелкие — менее 56 мкм.

Порошков с размером частиц, измеряемых нанометрами, в этой классификации нет.

Это, по-видимому, связано с тем, что железные порошки данных размеров в промышленных масштабах до недавнего времени не выпускались.

Классификация порошков, синтезированных в плазме:

- наноразмерные (нанокристаллические, ультрадисперсные) — от 1 до 30-50 нм;
- высокодисперсные (субмикрокристаллические) — от 30-50 до 100-500 нм;
- микронные (крупнокристаллические) — от 100-500 нм до 10 мкм.

В данной классификации порошки нанометровых размеров разделяются на две группы, а более крупные объединены в одну.

Это может быть связано с особенностями гранулометрического состава материалов, получаемых плазменным методом.

В научных кругах используется несколько отличная **классификация:**

- 1-100 нм — ультрадисперсные порошки;
- 100 нм - 10 мкм — тонкодисперсные;
- 10-200 мкм — среднедисперсные;
- 200-1000 мкм — грубодисперсные.

Во всех приведенных классификациях деление дисперсных систем на классы по линейным размерам достаточно условно, поскольку определяется метрической системой измерений и в большинстве случаев не отражает качественного и количественного изменения свойств материалов с уменьшением их протяженности.

Например, в одной из классификаций в одну группу попали порошки с частицами от 1 до 500 нм.

Однако очевидно, что свойства частиц размером в 5 нм и 500 нм различны.

До настоящего времени не разработана физически обоснованная классификация дисперсных систем, в том числе и в области нанометровых размеров.

Наиболее распространено определение, что к **нано- (ультрадисперсным) относят системы, в которых размер морфологических элементов (частиц, зерен, кристаллитов) менее 100 нм.**

Этот класс дисперсных систем также называют **нанопорошками, наноразмерными средами, нанокристаллическими материалами.**

Однако с физической точки зрения представляется обоснованным относить дисперсные системы к классу наноразмерных на основе изменения свойств с уменьшением линейных размеров материала.

При этом подходе к нано- (ультрадисперсным) относятся среды или материалы, которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что он соизмерим с одним или несколькими фундаментальными физическими свойствами этого вещества: магнитными характеристиками, аномалиями фононного спектра и теплового расширения, изменением параметров кристаллической решетки, особенностями спинодального распада, изменением границ существования фаз и др.

Иначе говоря, если в веществе величина морфологических элементов

совпадает или меньше каких-либо физических параметров, имеющих размерность длины, то изменение соответствующих свойств определяет принадлежность материала к наносистемам.

Чаще всего такие эффекты проявляются при размере дисперсной фазы менее 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда ее размер менее 10 нм (рис. 3).

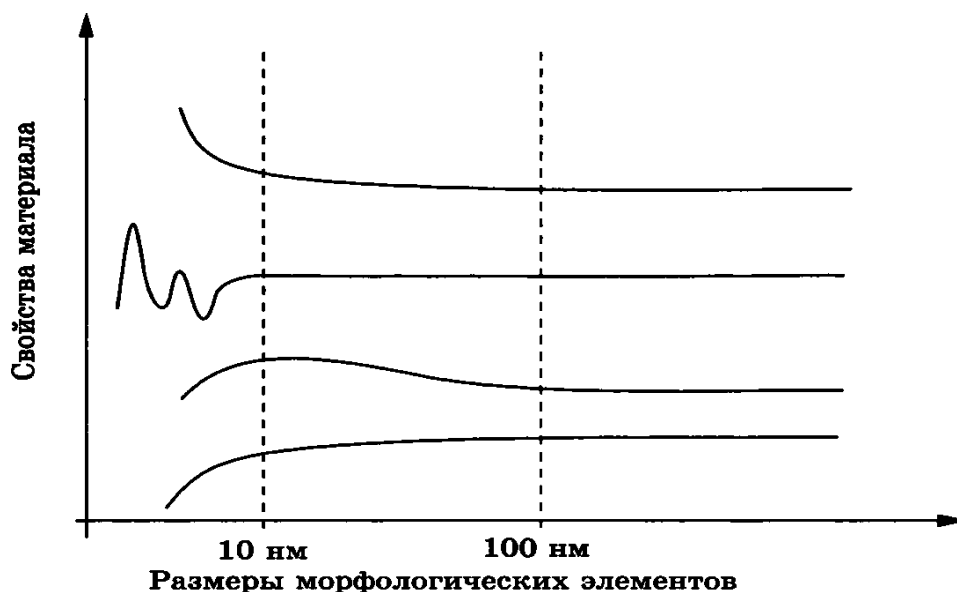


Рис.3.Схематическое изображение вариантов изменения физических свойств материала при уменьшении размеров его морфологических элементов

На рисунке схематично показано, что свойства наноматериала при уменьшении его размеров могут увеличиваться, уменьшаться, иметь экстремальную или осциллирующую зависимость.

Надо заметить, что размер, с которого начинаются изменения, для каждого свойства индивидуален.

Объекты с размером 1-10 нм в последнее время называют

наночастицами.

Нижняя размерная граница существования наночастиц весьма размыта.

Она может определяться переходом от кристаллической фазы к квазимолекулярной или с икосаэдрическим строением, имеющим симметрию пятого порядка. Столь малые образования принято называть кластерами. 11

Кластеры (от англ. «cluster», букв. — пучок, рой, скопление) — группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов.

Определением верхней размерной границы наночастиц может служить соотношение числа поверхностных и внутренних атомов.

В частности, в химии критерием принадлежности объекта к наночастицам (а, например, не к ультрадисперсным средам) считается примерное равенство количества поверхностных и объемных атомов. В зависимости от формы наночастицы этому критерию соответствует 10-10 атомов.

Подводя итог вышеизложенному, можно заключить, что при движении вдоль оси размеров от единичного атома до массивного состояния дисперсная система проходит через ряд промежуточных состояний, включающих кластерообразование, формирование наночастиц и нано- или ультрадисперсных сред (рис. 4).

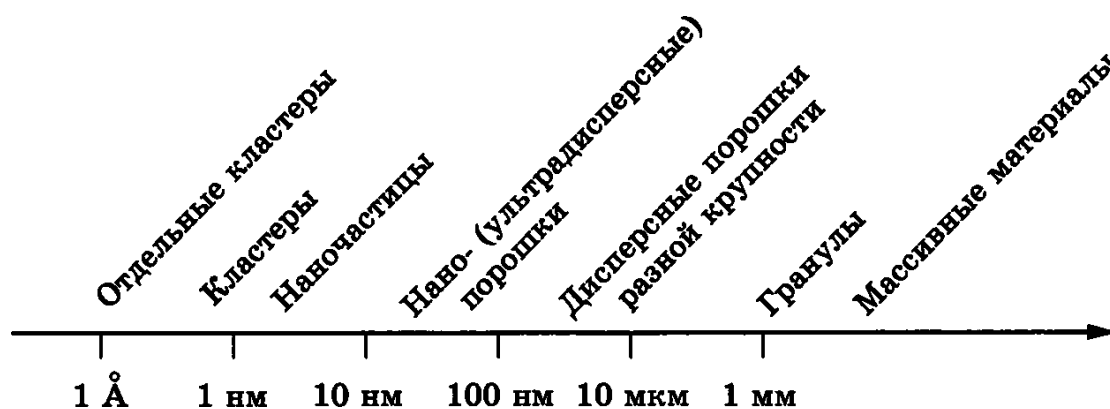


Рис.4. Классификация дисперсных материалов по размерам дисперсной фазы

В ряде работ разделяются такие понятия, как нанопорошки (или наночастицы) и массивные твердые вещества с нанокристаллической структурой.

В последнем случае в материале теми или иными, обычно физическими, воздействиями созданы области наноразмеров, которые могут быть разделены прослойками иной структуры и (или) иного состава.

Под нанокристаллическими (наноструктурными, нанофазными, нанокомпозитными) материалами принято понимать такие материалы, у которых размер отдельных кристаллитов или фаз, составляющих их структурную основу, не превышает 100 нм хотя бы в одном измерении.

Нанокристаллические материалы, строго говоря, не попадают под определение дисперсных систем, поскольку в них нет дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В действительности между дисперсными средами и массивными материалами с дисперсной структурой много общего.

Нанопорошки и массивные твердые вещества с нанокристаллической структурой можно представить как два типа ансамбля малых частиц.

В первом случае они изолированы друг от друга или слабо взаимодействуют между собой, а во втором — имеют жесткую связь. 11

Но в обоих наноматериалах специфика свойств определяется малыми размерами их морфологических составляющих.

1.3. Классификация по мерности

Дисперсные фазы в реальных системах имеют разнообразную форму: это могут быть сферы, иголки, чешуйки, цилиндры, неравноосные образования.

Кроме того, дисперсную фазу могут составлять покрытия, пленки, мембраны, нити, капилляры, различные волокна, поры.

В связи с этим, классификация дисперсных систем по мерности основывается на геометрии или числе измерений характерных размеров дисперсной фазы.

Характерными следует считать такие размеры, которые определяют дисперсность. Дисперсность — величина, обратная размеру частиц дисперсной фазы.

Характерные размеры и дисперсность трехмерных тел определяются в трех взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 5, а).

По современной классификации к нульмерным дисперсным системам относятся нано- (ультрадисперсные) порошки и наночастицы.

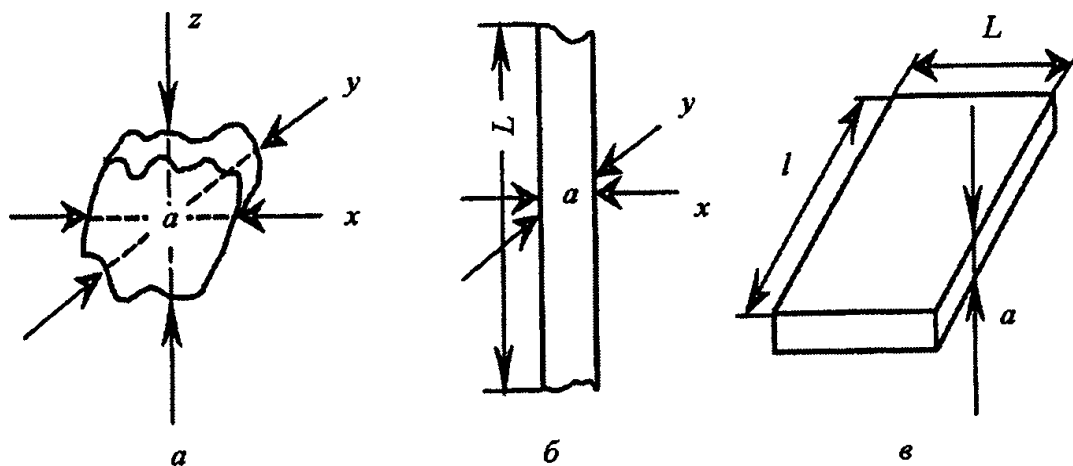


Рис. 5. Нульмерная (а), двумерная (б) и одномерная (в) дисперсная фаза

Дисперсность нульмерных тел характеризуется одним размером, который определяется в трех взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 5, а), а третий размер L на дисперсность не влияет.

Двумерные системы составляют волокна, нити, капилляры, которые имеют макродлину, а два других размера измеряются в нанометрах.

В случае одномерных тел только один размер a определяет дисперсность (рис. 9, в).

К одномерным материалам относятся пленки, мембраны, покрытия, толщина которых измеряется в нанометрах, а два других измерения имеют макроскопические размеры.

К трехмерным наносистемам относятся объемные наноматериалы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Понятие о дисперсных системах. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию.
2. Классификация дисперсных систем по размерам. Классификация по мерности.
3. Терминологические подходы к понятию наноматериалов.
4. Классификация наноматериалов.
5. Основные типы структур наноматериалов.
6. Основные физические причины специфики наноматериалов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

Методы получения наноматериалов механическим диспергированием

К механическим относятся следующие методы получения наноматериалов: ***механическое измельчение, методы интенсивной пластической деформации, методы механических воздействий различных сред.***

1.1. Получение наноматериалов механическим измельчением

Методы механического измельчения применительно к наноматериалам часто называют ***механосинтезом.***

Основой механосинтеза является большое ударное и истирающее воздействие на диспергируемые твердые вещества.

При измельчении материалов механическое воздействие является ***импульсным***, т. е. возникновение поля напряжений происходит не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него.

Механическое воздействие является также и ***локальным***, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а там, где возникает поле напряжений.

Благодаря ***импульсности и локальности***, в небольших областях диспергируемого материала в течение короткого времени сосредотачиваются большие нагрузки.

Это приводит к возникновению в частицах ***дефектов, напряжений, полос сдвига, деформаций, трещин.***

В результате:

- происходит измельчение вещества;
- ускоряется массоперенос и перемешивание компонентов;
- активируется химическое взаимодействие твердых реагентов.

Благодаря механическому истиранию и механическому сплавлению, может быть достигнута более ***высокая взаимная растворимость*** некоторых элементов в твердом состоянии, чем она возможна в равновесных условиях.

Механическое измельчение или размол проводится в различных устройствах, а именно: ***в шаровых, планетарных, вибрационных, вихревых, гироскопических, струйных мельницах, атриторах.***

Наиболее простым устройством является шаровая мельница.

Она представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся размольные тела.

Чаще всего используются стальные или твердосплавные шары.

В ходе вращения мельницы размольные тела поднимаются по барабану в направлении вращения до тех пор, пока сила тяжести не превысит сумму всех остальных сил, действующих на тело.

После достижения критической высоты размольные тела скатываются вниз и измельчают материал, истирая его о поверхность барабана или других шаров, либо дробя материал ударами при падении.

На *интенсивность и механизм размола* оказывают влияние такие технологические параметры, как:

- скорость вращения мельницы;
- количество размольных тел и их форма;
- масса материала, загруженного на измельчение;
- продолжительность;
- среда размола.

Например, с увеличением скорости вращения мельницы растёт центробежная сила, угол подъёма шаров возрастает.

Следовательно, они будут падать вниз с большей высоты, производя большее дробящее действие.

Форма частиц, получаемая в результате размола в шаровых мельницах, осколочная, т. е. неправильная, но шероховатость поверхности частиц низкая.

Атриторные устройства являются одной из разновидностей шаровых мельниц (рис.1).

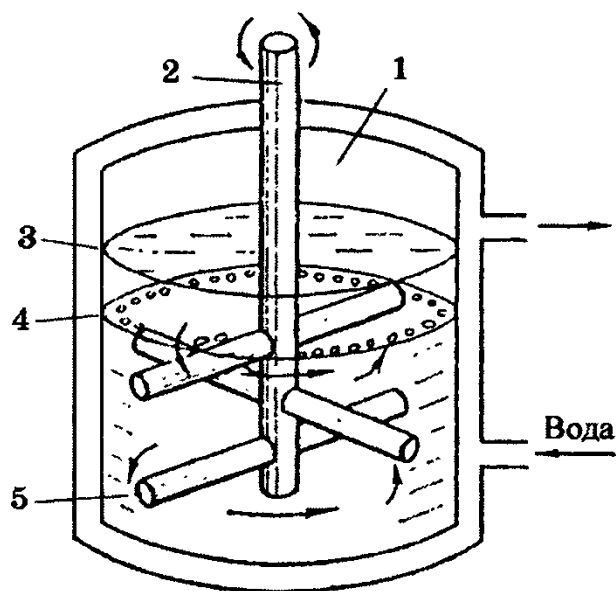


Рис. 1. Схема атриторного устройства:
1 — размольная емкость; 2 — вал мешалки; 3 — измельчаемый материал; 4 — размольные тела; 5 — лопасти мешалки

Размольные тела находятся в вертикально расположенном неподвижном барабане, внутри которого со скоростью более 100 об./мин вращается вертикальная лопастная мешалка.

Циркуляцию размольных тел и истирание измельчаемого материала обеспечивают гребки, наклонно укрепленные на лопастях мешалки.

Атриторные мельницы конструктивно просты, удобны в эксплуатации и позволяют вести процесс измельчения непрерывно.

В результате размола получают порошки с достаточно равномерным распределением частиц по размерам, при этом нужная дисперсность достигается в несколько раз быстрее, чем в обычных шаровых мельницах.

На рис. 2 представлена принципиальная схема **шаровой вибрационной мельницы.**

В ходе измельчения **дебалансы** — неуравновешенные массы вала — при его вращении вызывают круговые колебания корпуса мельницы с амплитудой 2-4 мм, траектория которых лежит в плоскости, перпендикулярной оси вибратора.

При этом как размольные тела, так и измельчаемый материал получают частые импульсы от стенок корпуса, в результате чего они подскакивают, соударяются, вращаются, скользят по стенкам мельницы и падают с большой скоростью.

Сложное движение и большое число импульсов, воспринимаемых в единицу времени, приводят к тому, что **на частицы измельчаемого материала действуют в различных направлениях ударные и сжимающие усилия.**

По сравнению с шаровой мельницей ударный импульс отдельного размольного тела в данном устройстве относительно невелик.

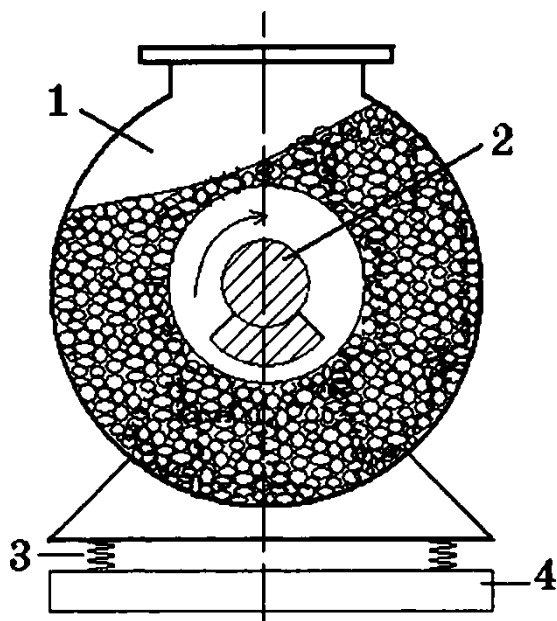


Рис. 2. Схема вибрационной мельницы: 1 — корпус; 2 — вал с дебалансами; 3 — спиральные пружины; 4 — неподвижная рама.

Однако *большое число размольных тел в единице объема и высокая частота вибраций обеспечивают интенсивное измельчение обрабатываемого материала.*

Изготавливают размольные тела чаще всего из стали или твердых сплавов в форме шара или цилиндра.

В порошках, полученных в вибрационной мельнице, много частиц округлой формы, что определяется большим истирающим действием размольных тел.

Высокая частота воздействий размольных тел на измельчаемый материал препятствует самозаживлению трещин.

В результате этого создается режим усталостного разрушения обрабатываемого материала и процесс его измельчения протекает значительно быстрее, чем в других размольных аппаратах.

Измельчение в **вихревых мельницах** предназначено прежде всего для превращения в нанопорошок *ковких металлов.*

В этих устройствах *основные ударные и истирающие усилия возникают при соударении частиц самого измельчаемого материала.*

В рабочей камере вихревой мельницы (рис.3) друг против друга расположены пропеллеры, вращающиеся в противоположных направлениях при высоких (порядка 3000 об/мин), но обязательно равных скоростях.

Исходное вещество из бункера попадает в вихревой поток, создаваемый пропеллерами, где *частицы сталкиваются друг с другом и измельчаются.*

С помощью газа-носителя уже измельченные частицы удаляются из рабочего пространства и направляются в приемную камеру.

В этой емкости крупные частицы оседают на дно и вновь возвращаются в рабочую камеру для повторного измельчения.

Мелкие частицы направляются в отсадочную камеру, откуда периодически выгружаются.

В зависимости от природы измельчаемого материала *частицы могут получаться осколочной, хлопьевидной или шарообразной формы.*

Самым большим *достоинством вихревых мельниц является отсутствие загрязнения порошка материалом мелющих тел.*

В используемых для производства нанопорошков **планетарных центробежных мельницах** вертикально расположенные барабаны с измельчаемым материалом вращаются как вдоль собственной продольной оси, так и вокруг оси,¹² общей для диска, на котором они укреплены.

Направления вращений при этом противоположны.

Данная схема позволяет осуществлять *тонкое измельчение трудноразмалываемых материалов во много раз быстрее, чем в обычных*

шаровых, вихревых и вибрационных мельницах.

В еще одной из разновидностей **шаровой мельницы — гироскопических мельницах** — размольный барабан вращается одновременно относительно как горизонтальной, так и вертикальной оси.

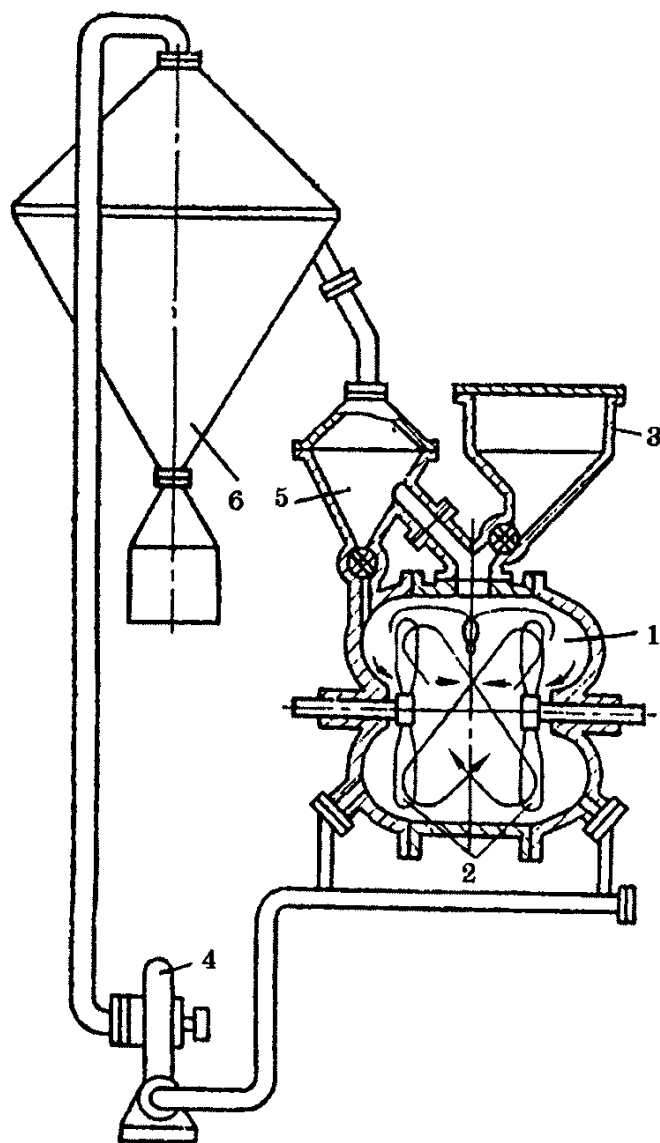


Рис.3. Вихревая мельница: 1 — рабочая камера; 2 — пропеллеры;
3 — бункер; 4 — насос; 5 — приемная камера; 6 — отсадочная камера

При этом находящиеся внутри барабана *мельющие тела приобретают сложное движение, что вызывает интенсивное измельчение загруженного материала.*

Для производства нанопорошков более эффективны и производительны **струйные мельницы.**

Они обеспечивают тонкое измельчение материала *струями сжатого газа (воздуха, азота и т. п.) или перегретого пара, поступающими в*

рабочую камеру из сопел со звуковой и даже сверхзвуковой скоростью.

Внутри камеры измельчаемые частицы участвуют в вихревом движении, испытывают многократные соударения, в результате чего интенсивно истираются.

В струйных мельницах осуществляется дробление металлов, керамики, полимеров и их различных сочетаний.

Также может производиться размол хрупких или специально охрупченных материалов (например, электролитические осадки, губчатые металлы).

В качестве исходных используют более крупные порошки, которые ранее были получены другими методами.

Для предотвращения окисления, в рабочих объемах струйной мельницы может создаваться ***инертная атмосфера.***

Кроме того, для более эффективного измельчения ***имеется конструкционная возможность проведения процесса в жидких органических средах: углеводородах, олеиновых кислотах и др.***

Минимальные размеры материала после размолы зависят от его природы.

Так, средняя величина частиц оксидов, например MoO_3 и WO_3 , может быть менее 5 нм.

Однако средний размер морфологических элементов металлов получается несколько больше: железо измельчается в шаровой мельнице до размера зерен 10-20 нм.

В заключение рассмотрения методов механического измельчения необходимо остановиться на некоторых общих характеристиках этих процессов.

Технологический цикл дробления в описанных аппаратах может длиться от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от мощности устройства, природы измельчаемого материала, необходимого уровня диспергирования.

Например, размол в шаровых мельницах продолжается от 1 до 100 часов, в вибромельницах — до 300 часов.

Наночастицы, получаемые методами механического измельчения, имеют различную форму — от равноосных до чешуйчатых или пластинчатых.

Размер порошка также зависит от условий синтеза и колеблется от единиц до сотен нанометров.

Механический размол используется также и для получения наночастиц сплавов и нанокomпозиций.

Интенсивная обработка ***смесей металлических порошков*** приводит к их гомогенизации на атомарном уровне, т. е. образованию структур, подобных

растворам.

Так, например, установлено, что в системе Cu-Ni скорость проникновения атомов меди в решетку никеля превышает на несколько порядков скорость диффузии этого элемента даже в условиях большой плотности дислокаций.

Метод механического измельчения имеет как положительные стороны, так и недостатки.

К положительным сторонам относятся:

- сравнительная простота технологии;
- универсальность;
- возможность получения порошков сплавов, интерметаллидов, композитов.

Недостатки метода:

- трудно получить порошки с одинаковым размером частиц и заданной формы;
- нет возможности изготавливать особо чистые материалы, т. к. в процессе дробления возможно загрязнение материала продуктами истирания мелющих тел или рабочих органов мельниц;
- сложно регулировать свойства материала в процессе его получения.

Очень перспективной разновидностью метода механического измельчения является *механохимический способ*, основанный на том, что при измельчении смеси различных компонентов между ними ускоряется физическое взаимодействие.

Кроме того, возможно протекание химических реакций, которые при контакте, не сопровождающемся измельчением, вообще не происходят при таких температурах.

Такие реакции принято называть ***механохимическими***.

Механохимические реакции — это химические превращения, инициированные или ускоренные механическим воздействием.

Инициирование механохимических реакций вызвано развитием деформаций в обрабатываемом материале и его разрушением.

При этом в твердой фазе могут протекать реакции, которые обычно наблюдаются только в растворах или расплавах, т. е. при высоких температурах. Протекание механохимических реакций зависит от дисперсности исходных веществ,¹² от характера и режима измельчения.

Воздействие деформирования на свойства вещества можно охарактеризовать как ***механическую активацию***.

Механической активацией называются механические процессы, в результате которых повышается способность твердого тела участвовать в химических реакциях.

Действие механической активации определяется в основном изменением строения кристаллической решетки реагента и появлением активных центров, которые являются очагами химической реакции.

Разрушение и трение также могут вызвать кратковременное возбуждение атомов в приповерхностном слое вещества.

Именно с короткоживущими состояниями связаны реакции, протекающие при механической обработке смесей индивидуальных веществ.

Можно привести следующие *примеры использования механохимического способа.*

Синтезом в вибромельнице получают нанопорошки карбидов, карбонитридов, силицидов, сульфидов.

В качестве исходных компонентов использовались порошки магния, титана, циркония, ниобия, тантала, гафния, активированный уголь, сажа, сера, кремний.

Размер исходных частиц составлял до 100 мкм.

Совместным измельчением исходных компонентов получают MoSi_2 , нитриды ниобия, титана, ряд сложных соединений: $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$, $(\text{Nb}, \text{Al})\text{N}$, карбид железа, карбиды тугоплавких металлов W, V, Zr, Hf, Ta, а также карбиды Ti и B.

Размер полученных частиц составляют от 40 нм.

Методом механоактивации проводят не только синтез, но и разложение карбонатов и нитратов.

Возможно также проведение восстановительных реакций, например восстановление оксидов при их совместном измельчении с кремнием.

1.2. Методы интенсивной пластической деформации

С целью формирования наноструктуры в объемных материалах используют специальные механические схемы деформирования, которые позволяют достичь больших искажений структуры образцов при относительно низких температурах.

Соответственно, к *интенсивной пластической деформации (ИПД)* относятся следующие методы:

- кручение под высоким давлением;
- равноканальное ¹²угловое прессование (РКУ-прессование);
- метод всестороннейковки;
- равноканальная угловая вытяжка (РКУ-вытяжка);
- метод «песочных часов»;
- метод интенсивного трения скольжением.

Наиболее используемыми в настоящее время являются первые два метода. Для того чтобы стало возможным получение наноструктур в объемных материалах, к методам интенсивной пластической деформации предъявляется

ряд требований:

- в результате ИПД **наноструктуры** должны быть сформированы преимущественно **большеугольными границами зерен**;
- метод ИПД должен формировать **наноструктуры, однородные по всему объему материала**;
- изделие после ИПД не должно иметь механических повреждений или разрушений.

Для осуществления **деформации кручением под высоким давлением** исходные образцы должны иметь форму дисков.

Материал помещается между пуансонами и сжимается давлением в несколько ГПа (рис.4).

Вращается только верхний пуансон.

При этом силы трения заставляют основной объем материала деформироваться.

Гидростатическое сжатие и приложенное давление приводят к тому, что образец, несмотря на большие степени деформации, не разрушается.

Процесс проводится как при комнатной, так и при температурах до $0,4T_{пл}$.

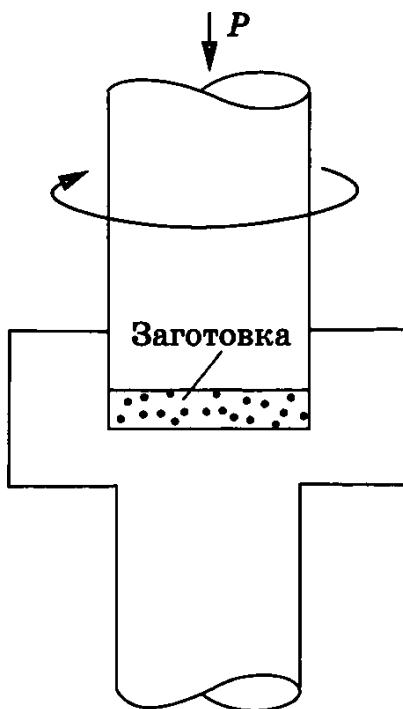


Рис. 4. Принцип способа деформации кручением под высоким давлением

Полученные ИПД-кручением образцы имеют форму дисков размером 10- 20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм.

Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформирования на пол-оборота, но для создания однородной наноструктуры требуется, как правило, деформация в несколько оборотов.

В образцах, полученных этим методом, размеры зерен зависят от природы прекурсора, исходного состояния деформируемого материала, температуры проведения процесса.

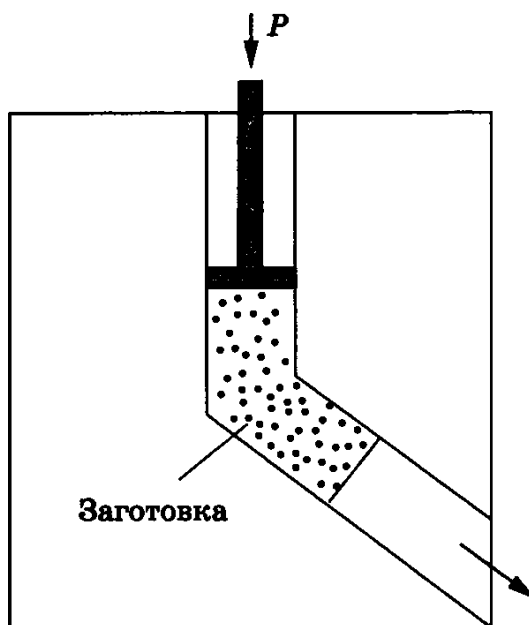
Например, аустенитная сталь X18H10T после обработки ИПД-кручением при комнатной температуре имела размер зерен порядка 70 нм.

Эта же сталь, но легированная молибденом, ванадием и азотом измельчалась до 40-50 нм.

Низкоуглеродистая сталь (до 0,25% C) после обработки при комнатной температуре приобретает частично наноструктуру с зернами приблизительно в 100 нм.

При обработке этой стали при температурах около 500 °С формируется более однородная структура, но размер зерен при этом несколько возрастает.

Алюминиевые сплавы Al-Cu-Mg и Al-Mg-Sc при закаленном состоянии исходных образцов измельчаются этим методом до 50 нм.



12

Рис. 5. Принцип способа РКУ-прессования

Исходными заготовками в методе РКУ-прессования служат образцы с круглым или квадратным поперечным сечением, диаметр или диагональ которых, как правило, 20 мм.

Максимальные диаметры заготовок, которые были обработаны этим способом, составили 40 мм на Ti, 90 мм на Al, 150 мм на Mo.

Длина заготовки 70-100 мм.

Для достижения необходимого уровня деформации образец неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом в 90°.

Но угол может быть и больше (рис. 5).

Число проходов зависит от природы деформируемого материала.

Например, медь выдерживает 16 проходов, а сплав Al-Cu-Mg разрушается уже после трех проходов.

Скорость перемещения образца в ходе прессования зависит от температуры. В среднем ее величина составляет 60 мм/мин, т. е. один проход осуществляется за 70 — 100 с.

Нанокристаллическая структура в металлах Fe, Al, Si формируется при комнатной температуре.

В случае труднодеформируемых материалов процесс осуществляется при повышенных до 0,4ТПЛ температурах.

Формирование структуры материала в этом методе определяется в большей степени направлением и числом проходов заготовки через каналы.

Существуют следующие маршруты деформации (рис. 6):

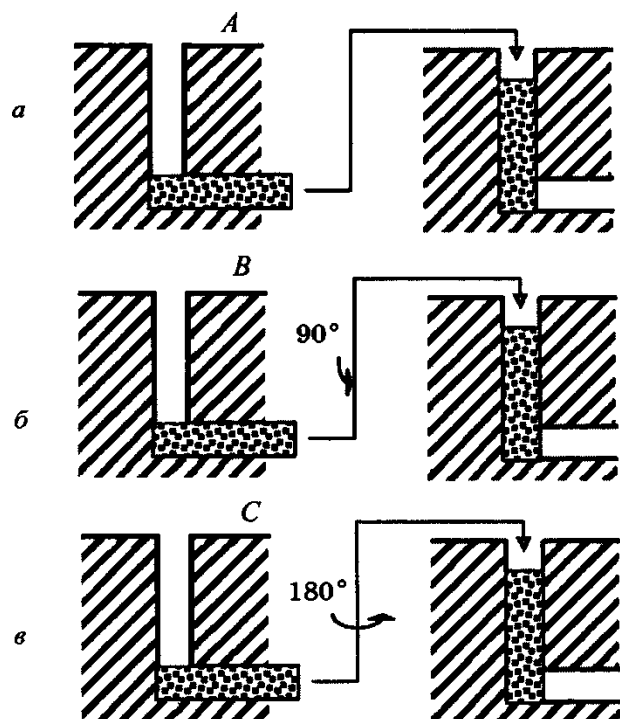


Рис. 6. Маршруты ориентации заготовки при РКУ-прессовании:

а — ориентация заготовки неизменна при всех проходах;

б — поворот заготовки на 90° после каждого прохода;

в — поворот заготовки на 180° после каждого прохода.

- **ориентация заготовки остается неизменной** при каждом проходе (маршрут А);

- после каждого прохода **заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на 90°** (маршрут В);

- после каждого прохода **заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на 180°** (маршрут С).

Направление сдвига при повторных проходах заготовки через пересекающиеся каналы изменяется согласно маршруту, что приводит к формированию в заготовках различной структуры.

Методом РКУ-прессования проводят измельчение структуры металлов и сплавов.

Однако пока что удается достигать размера зерен в интервале до 100 нм только в отдельных частях заготовки.

Обычно размер зерен на 100-150 нм больше, чем получается при деформации кручением.

Например, низкоуглеродистая сталь при обработке РКУ-прессованием при 500°C имела размер зерен приблизительно 300 нм.

Способ формирования наноструктур в массивных образцах —

всесторонняя ковка.

Данный метод заключается в использовании многократного, до 20 раз, повторения операций свободнойковки: осадка-протяжка со сменой оси прикладываемого деформирующего усилия (рис. 7).

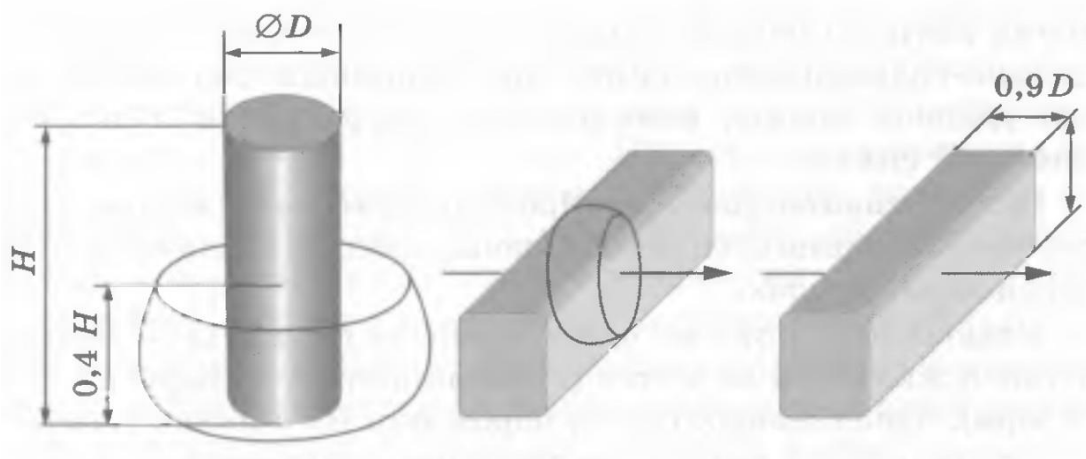


Рис.7. Схема всестороннейковки.

В этой технологической схеме однородность деформации по сравнению с РКУ-прессованием или кручением ниже.

Однако поскольку обработку начинают с повышенных температур,

данный способ позволяет получать наноструктурное состояние в достаточно хрупких материалах.

Как правило, процесс всестороннейковки ведут при температурах пластической деформации в интервале $(0,3-0,6) T_{пл}$.

По мере увеличения процента деформации температура может снижаться.

Методом всестороннейковки были получены наноструктуры с размером зерна до 100 нм в титане, ряде титановых сплавов ВТ8, ВТ30, Ti-6%Al-32%Mo, сплавах на основе магния Mg-6%Zr, высокопрочных высоколегированных никелевых сплавах и др.

Методы ИПД обладают рядом преимуществ:

- возможность получения массивных материалов, в том числе и сложных профилей с наноструктурой, в одну стадию;
- возможность создания непрерывного процесса на базе РКУ-прессования.

Недостатки методов ИПД могут быть преодолены по мере совершенствования технологии:

- небольшой размер продукта;
- неоднородная микроструктура конечного материала;
- сложное и дорогостоящее технологическое оборудование.

Однако узкий круг материалов, в которых можно сформировать наноструктурное состояние этими методами, может быть непреодолимым недостатком, ограничивающим область применения ИПД.

1.3. Получение наноматериалов механическим воздействием различных сред

Методы получения наноматериалов с использованием механического воздействия различных сред в последнее время активно разрабатываются.

К ним относятся *кавитационно-гидродинамический, вибрационный способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком и детонационный синтез.*

Целью *кавитационно-гидродинамического метода* является получение суспензий нанопорошков в различных дисперсионных средах.

Кавитация — от лат. слова «cavitas» (полость) — образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков или каверн), заполненных газом, паром или их смесью.

Кавитации возникают в результате местного понижения давления в жидкости, которое может происходить либо при увеличении ее скорости

(гидродинамическая кавитация), либо при прохождении акустической волны большой интенсивности во время полупериода ее интенсивности (акустическая кавитация).

Перемещаясь в область потока с более высоким давлением или во время полу периода а сжатия, кавитационный пузырек захлопывается, излучая при этом ударную волну.

Кавитационные эффекты, вызванные образованием и разрушением газовых микропузырьков в жидкости в течение 10^{-3} - 10^{-5} с при давлениях порядка 100-1000 МПа, приводят к разогреву в ходе процесса диспергируемого материала.

Ударное воздействие, вакуум, повышенная температура вызывают измельчение твердого вещества.

Образующиеся при диспергировании частицы имеют тенденцию к коагуляции.

С целью предотвращения агрегирования и обеспечения равномерного распределения частиц в объеме жидкости используют поверхностно-активные вещества.

Разрушающее действие кавитационных ударов используется также в

способе измельчения материалов ультразвуком.

При периодическом чередовании сжатия и разрежения жидкости или газа с частотой выше 16000 колебаний в секунду образуются ультразвуковые волны. При этом в среде, где распространяются ультразвуковые колебания, возникает давление акустической волны, избыточное по отношению к атмосферному давлению.

Звуковое давление может достигать десятков атмосфер.

В жидкой среде разрежение, создаваемое звуковой волной, приводит также к возникновению кавитации, т. е. образованию разрывов из-за действия на жидкость растягивающих усилий.

В момент растяжения жидкости создается газовый пузырек, который будет стремительно расти, а затем в фазе сжатия звуковой волны мгновенно захлопнется (сомкнётся).

При таком захлопывании генерируются ударные волны, создающие давление до 1000 МПа, что вполне достаточно для механического разрушения близлежащих твердых поверхностей.

В измельчение твердых частиц определенный вклад вносит также их соударение друг с другом и трение о жидкость, так как под воздействием ударной волны они приобретают весьма значительное ускорение, начиная двигаться в жидкости с высокой скоростью.

Вибрационный метод получения наноматериалов основан на

резонансной природе эффектов и явлений.

Это обеспечивает минимальные энергозатраты при проведении процессов и высокую степень гомогенизации многофазных сред.

Принцип действия заключается в том, что сосуд с диспергируемым веществом подвергается вибрационному воздействию с определенной частотой и амплитудой.

Для получения наносред используется еще один **вид механического воздействия — ударная волна.**

Методом ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа и длительности ее воздействия 10-20 мкс получают порошки наноалмазов со средним размером частиц 4 нм.

Также ударно-волновое воздействие применяется для дробления пористых структур.

Исследования, проведенные на системе $ZrO_2-Y_2O_3$, показали, что ударная волна приводит к полному разрушению исходных пространственных образований до осколков размером менее 100 нм, при этом зерна имеют величину порядка 10 нм.

Методом детонационного синтеза также можно получать наночастицы алмаза.

В способе используется энергия взрыва, позволяющая достигать давления в сотни тысяч атмосфер и температуру до нескольких тысяч градусов.

Данные условия соответствуют области термодинамической устойчивости фазы алмаза.

С целью достижения заметного выхода алмазного порошка используются смеси тринитротолуола и гексагена в соотношении по массе 50:50 или 60:40, создающие давление в детонационной волне 15 ГПа, температуру — 3000 К.

Детонационный синтез проводится в специальных камерах, вмещающих от десятков граммов до нескольких килограммов исходной смеси.

Для предотвращения окисления алмазных частиц и их превращения в графит камеры заполняются инертным или углекислым газом.

Собственно синтез длится 0,2-0,5 мкс.

С целью удаления сажи и других примесей после взрыва конденсированные продукты обрабатываются в горячих кислотах, затем многократно промываются и высушиваются.

Выход алмазного порошка составляет 8-9% от исходной массы взрывчатых веществ.

Основная доля получаемого продукта имеет размер 4-5 нм.

Кроме наноалмазов детонационный синтез используется для получения

нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn, а также различных форм углерода.

Исходными веществами в методе могут быть пористые металлы, соли или гели гидроксидов металла.

При взрыве на первом этапе происходит сжатие и прогрев высокопористого металла или протекает реакция разложения исходного соединения до оксида, а затем материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры.

В том случае, когда в качестве исходного вещества используются металлы, применяется окисляющая атмосфера (например, $O_2 + N_2$).

Тогда на стадии разлета происходит горение металла с образованием нанооксида.

Размер частиц оксида обычно более 50 нм.

Этим способом возможно получение нитевидных кристаллов MgO со средним диаметром 60 нм и отношением длины к диаметру порядка 100.

Если в качестве исходных материалов используется химическое соединение, то применяется нейтральная по отношению к получаемому материалу газовая или жидкая среда.

Благодаря этому, происходит быстрое охлаждение вещества, стабилизируются высокотемпературные и метастабильные фазы.

В состав взрывчатых веществ входит углерод, который принимает активное участие в процессе синтеза.

Поэтому среди продуктов взрыва находится углерод в виде различных образований сложной морфологии: нанотрубок, воронок, полых сферических частиц, пластинок.

Также продукты синтеза плакируются слоем углерода толщиной 10-20 нм.

Методы механических воздействий обладают рядом достоинств:

- высокая производительность;
- возможность утилизации отходов;
- возможность создания защитных оболочек в ходе диспергирования.

К недостаткам методов можно отнести:

- загрязнение продукта материалами рабочих сред;
- необходимость специального сложного оборудования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Методы получения наноматериалов механическим измельчением. Сущность методов механосинтеза. Преимущества и недостатки методов.
2. Устройства для получения наноматериалов механическим измельчением. Шаровая мельница. Аттриторные устройства. Шаровая вибрационная мельница.
3. Устройства для получения наноматериалов механическим измельчением. Вихревые мельницы. Планетарные и центробежные мельницы. Струйные мельницы.
4. Методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Требования к методам. Преимущества и недостатки методов.
5. Методы ИПД: метод деформации кручением под высоким давлением, метод РКУ-прессования, метод всестороннейковки.

Методы получения наноматериалов физическим диспергированием

Группа физических методов получения наноматериалов включает *методы распыления, процессы испарения-конденсации, вакуум-сублимационную технологию, методы превращений в твердом состоянии.*

2.1. Получение наноматериалов распылением расплавов

Одним из наиболее распространенных является *метод распыления струи расплава жидкостью или газом.* Суть метода заключается в том, что тонкая струя жидкости подается в камеру, где разбивается в мелкие капли потоком сжатого инертного газа или струей другой жидкости.

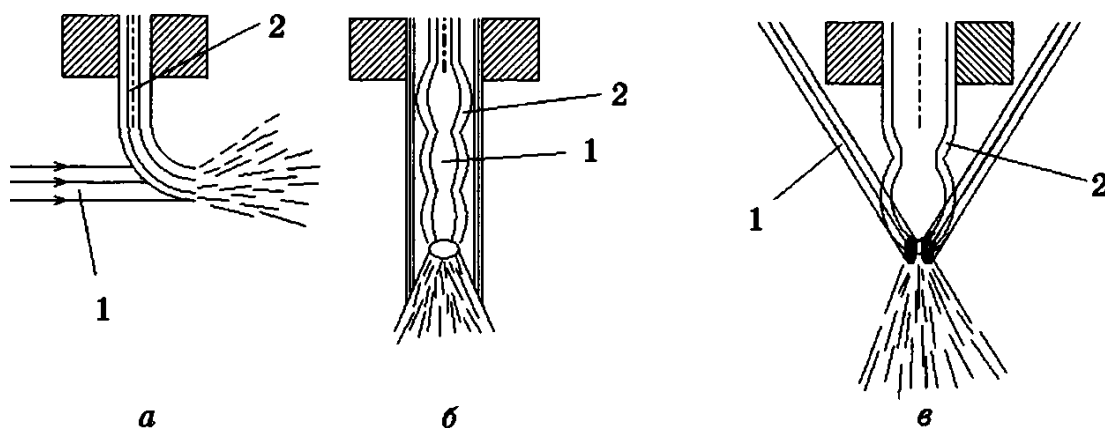


Рис. 1. Схемы распыления струи расплава:

а — газовый поток, направленный перпендикулярно струе расплава; б — распыление соосным газовым потоком; в — газовый поток, направленный под углом к струе расплава; 1 — разбивающий газовый поток, 2 — диспергируемый поток расплава.

Принципиальные схемы осуществления этого процесса приведены на рис.

1. Наиболее распространено диспергирование потоком газа или жидкости, направленным к оси потока металла под углом 90° (рис.1, а). Возможно также распыление струи расплава соосно обтекающим потоком газа (рис.1, б) и обтекающим потоком газа, направленным под некоторым углом к оси потока (рис.1, в). В этом методе в качестве рабочих газов используются аргон или азот; в качестве разбивающих жидкостей — вода, спирты, ацетон, ацетальдегид.

Строго говоря, распад струи жидкости в результате воздействия на нее диспергирующего потока — это сложный физический процесс. Основную роль в нем играют аэродинамические силы, определяемые в первую очередь относительной скоростью перемещения диспергирующего вещества и его плотностью. Этим силам в начальной стадии противостоят поверхностное натяжение и вязкость расплава, которые удерживают струю диспергируемого материала от распада.

Механизм диспергирования струи жидкости заключается в ее последовательном дроблении сначала на первичные капли, а затем в дроблении этих капель на вторичные, более дисперсные частицы.

В отличие от диспергирования газами распыление жидкостями характеризуется прежде всего значительно более высокой плотностью этой среды. Данный факт влияет на величину кинетической энергии потока жидкости. Высокая плотность разбивающей жидкости обеспечивает также сохранение ее высоких скоростей на существенно больших расстояниях от среза сопла, что позволяет в широких пределах изменять взаимное расположение струй и облегчает конструирование устройств для распыления. Одна из возможных схем диспергирования, например, металлического расплава жидкостью представлена на рис. 2. Рабочая жидкость подается через отверстия в круглом диске, который вращается с большой скоростью.

При контакте струи жидкости с горячим диспергируемым расплавом неизбежен процесс интенсивного испарения как вокруг струи расплава, так и вокруг каждой распыленной частицы. Соответственно диспергирование осуществляется фактически не жидкостью, а перегретым сжатым паром. С целью получения наноматериалов с размером частиц менее 100 нм струю распыляют сильно охлажденным газом или жидкостью и создают дополнительный температурный градиент, охлаждая осадительную поверхность. На размер порошка оказывает воздействие рабочее давление разбивающей струи: чем больше давление, тем меньше размер частиц диспергируемого материала. Также, на гранулометрический состав и морфологию частиц порошка оказывают влияние температура расплава во время распыления и площадь поперечного сечения его струи.

Данным методом можно получать порошок с размером частиц 50-100 нм. Форма частиц распыленного материала обычно бывает каплеобразная или сферическая. Однако при больших скоростях охлаждения возможно образование частиц с неправильной формой.

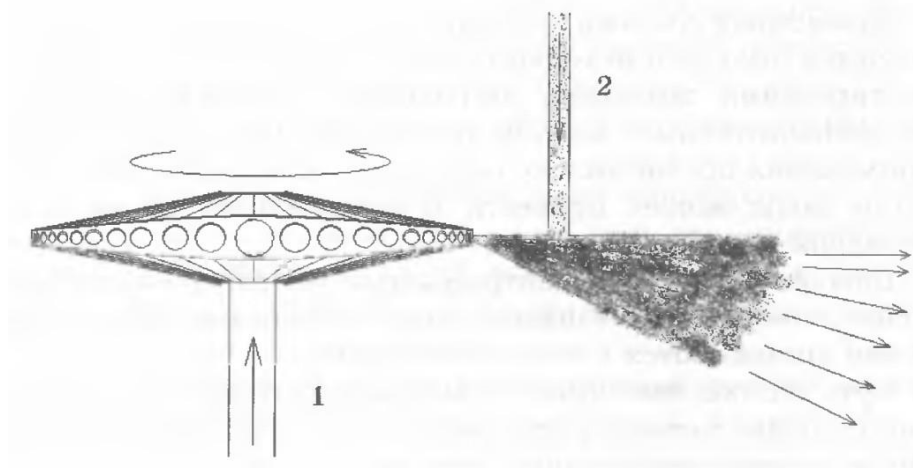


Рис. 2. Способ распыления металлического расплава струей жидкости: 1 — рабочая жидкость; 2 — струя жидкого металла

Примесный состав полученного порошка в основном определяется чистотой исходного материала. Однако в ходе диспергирования возможно загрязнение продукта веществами-распылителями: азотом, инертными газами, а в случае применения органических веществ — углеродом.

Использование воды может привести к образованию на частицах оксидной пленки.

Способы двойного и центробежного распыления являются более усовершенствованными разновидностями метода и активно применяются в настоящее время.

Суть способа двойного распыления заключается в насыщении расплава металла растворимым газом при высоком давлении и последующем распылении такого расплава другим, нерастворимым газом. В ходе остывания пересыщенных газом капель происходит взрывное выделение растворенного газа и разрыв полужатвердевшей капли на более мелкие частицы.

Таким образом, происходит двойное распыление материала. Этим способом можно получить порошки размером от 1 до 10 нм. В способе центробежного распыления нанопорошок получается в результате разбрызгивания расплавленного материала в неокислительной атмосфере центробежной силой. Во время плавки (как правило, в электродуговой печи или в низкотемпературной плазме) расходимый электрод (рис. 3) вращается с большой скоростью. С поверхности подплавляемого торца быстро вращающегося электрода взрываются капли жидкости, превращаясь при затвердевании в дисперсный порошок.

Важным преимуществом процесса распыления под действием

центробежных сил является возможность реализации диспергирования в инертном газе или вакууме. С помощью регулирования атмосферы в печи можно диспергировать тугоплавкие металлы, а также металлы, имеющие сильное сродство к кислороду. Размеры частиц, получаемых этим методом — около 100 нм.

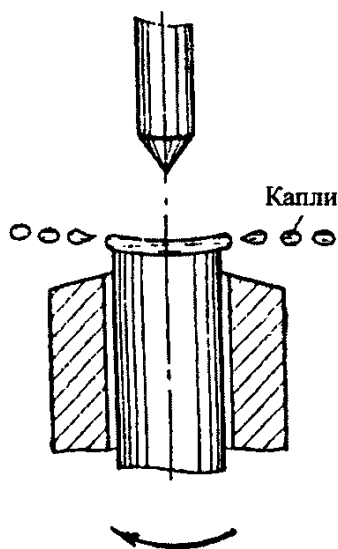


Рис. 3. Схема распыления расплава под действием центробежных сил (метод вращающегося электрода)

Еще одним способом формирования наноструктур является закалка из жидкого состояния или **спиннингование**, которое заключается в получении тонких лент с помощью быстрого, не менее 10^6 К/с, охлаждения расплава на поверхности вращающегося барабана.

Непосредственно после закалки из жидкого состояния возможно получение различных структур, а именно:

- образование однофазной или многофазной наноструктуры непосредственно в процессе спиннингования;
- неполная кристаллизация в ходе закалки и образование аморфно-кристаллической структуры¹³.

В том случае, когда кристаллизация проходит полностью, возникают ячеистая или дендритно-ячеистая структуры.

Последняя по внешнему виду схожа с аморфно-кристаллическим состоянием, в котором равноосные кристаллические образования окружены аморфной матрицей.

Способом спиннингования были получены нанокристаллические ленты из $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$, аморфно-кристаллические ленты составов Ni-P, Al-Cr-Ce-Co и др.

Обычно размер зерна в образцах составляет 5-12 нм, а, например, в аморфно- кристаллическом сплаве Ni-P кристаллические включения имели величину порядка 6 нм.

Преимуществами метода распыления являются:

- высокая производительность и экономичность;
- широкий диапазон веществ, которые можно получать в наносостоянии

этим методом.

К **недостаткам** метода можно отнести:

- как правило, широкое распределение частиц по размерам;
- необходимость специального оборудования;
- необходимость защиты порошков от окисления в процессе получения.

2.2. Получение наноматериалов методом испарения-конденсации

Все методы испарения-конденсации основаны на синтезе нанообъектов путем быстрой смены агрегатного состояния вещества, т. е. в результате фазовых переходов пар — твердое тело или пар — жидкость — твердое тело. Другими словами, сущность метода состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, а затем резко охлаждается. Если классифицировать методы испарения-конденсации по варианту нагрева испаряемого материала, то различают:

резистивный, лазерный, плазменный, электрической дугой, индукционный, ионный способы.

Кроме того, процесс испарения-конденсации можно проводить в вакууме или среде нейтрального газа, а также применять различные способы охлаждения.

Испаряемое вещество обычно помещается в тигель или лодочку из тугоплавких, химически инертных материалов: вольфрама, тантала, графита или стеклоуглерода (рис. 4). Также возможно бестигельное испарение с помощью мощных импульсов тока, лазерного или плазменного нагрева. При этом чистота конденсата повышается.

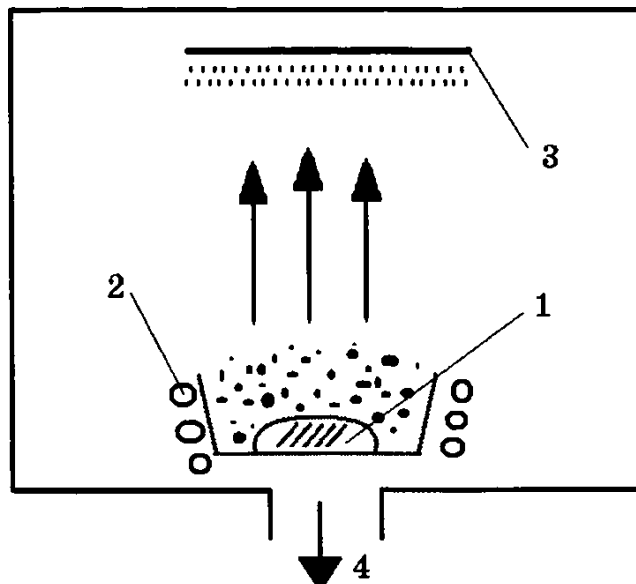


Рис. 4. Схема установки для получения нанопорошка методом испарения- конденсации:

1 — испаряемое вещество; 2 — нагреватель;
3 — осадительная поверхность; 4 — откачка сосуда

Для производства наночастиц металлов широкое распространение получила **плазменная технология**.

Плазма — частично или полностью ионизированный газ, образующийся в результате термической ионизации атомов и молекул при высоких температурах.

Материя существует в четырех возможных состояниях: твердом, жидком, газообразном и в виде плазмы, представляющей собой электрифицированный газ. Мы редко сталкиваемся с естественной плазмой - ее можно увидеть при грозе и северном сиянии или если смотреть на Солнце через специальный фильтр. Тем не менее, плазма, при всей ее скудности в нашей повседневной жизни, составляет более 99% наблюдаемой материи во Вселенной (то есть если не учитывать темную материю).

Как образуется плазма. Представим себе, что мы нагреваем контейнер, полный льда, и наблюдаем, как он переходит из твердого состояния в жидкое и затем в газ.

По мере того как температура ¹⁴ поднимается, молекулы воды становятся более энергичными и возбудимыми и перемещаются все более и более свободно. Если продолжить нагрев, то при температуре около 12 тысяч градусов по Цельсию атомы сами начнут распадаться.

Электроны убегут из ядер, оставляя позади заряженные частицы, известные как ионы, которые, в итоге, оказываются в «супе» электронов.

Это и есть состояние плазмы.

Различают слабо ионизированную или низкотемпературную плазму, умеренно ионизированную и полностью ионизированную или высокотемпературную плазму.

В технологических процессах обычно используют низкотемпературную плазму, получаемую при температурах 2000-20000 К и диапазоне давлений 10^{-5} - 10^3 МПа.

Для генерации плазмы используются электродуговые, высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны большой мощности, которые нагревают газ до очень высоких температур.

Стабильную плазму низкого давления можно получить, используя инертный газ с добавкой водорода.

На рис. 5 приведена схема установки для получения нанопорошков способом плазменной струи. Нагрев и испарение диспергируемого материала достигаются за счет энергии струи низкотемпературной плазмы, выбрасываемой из плазмотрона. Испаряемое вещество вводится в зону плазмы в виде порошка либо расходуемого электрода (анода).

Образуется сильно разогретый газ, скорость охлаждения которого имеет решающее значение для дисперсности, структуры порошка и, отчасти, производительности самого процесса.

Конденсация диспергируемого вещества в плазменных процессах производится потоком газа-охлаждителя и охлаждаемыми поверхностями. Данный прием позволяет получать температурный градиент более 10^5 °С/м, который достаточен для порошков тугоплавких металлов с размерами частиц 5- 100 нм.

При скоростях охлаждения 10^5 - 10^8 °С/с можно получать порошки А1 с размером частиц 0,5-50 нм и удельной поверхностью $S_{уд}$ $(70-30) \cdot 10^3$ м² /кг. Также этим методом можно получать различные керамические и интерметаллидные материалы, например нитрид бора при его синтезе из парогазовой фазы, содержащей BBr_3 , H_2 , N_2 ; карбид титана (исходные фазы $TiCl_4$, CH_4 , H_2); композиции Ti-Mo-C и Fe-Ti-C (исходные вещества $TiCl_4$, $MoCl_5$, $Fe(CO)_5$). Форма частиц, получаемых в плазме, преимущественно сферическая, иногда с присутствием частиц с ярко выраженной огранкой.

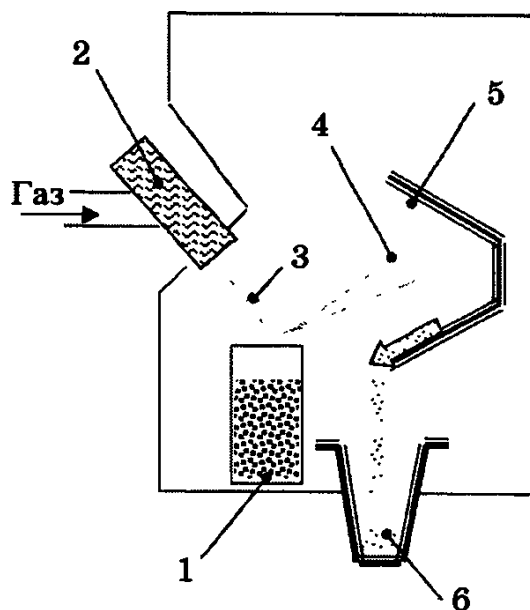


Рис. 5. Схема установки для получения нанопорошка методом плазменной струи:

- 1 — тигель с образцом; 2 — плазмотрон; 3 — плазма; 4 — зона конденсации;
 5 — пластинчатые сборники наноматериала с водяным охлаждением;
 6 — емкость для сбора продукта

Большим **достоинством** данного метода является возможность стабильного испарения материалов, имеющих высокую температуру плавления и низкое давление паров, таких как вольфрам, молибден, тантал, оксид кремния, углерод.

Недостатки: не до конца решенными остаются вопросы фокусировки плазменной струи при давлениях ниже 25 кПа и ненадежность функционирования плазменной пушки в длительных режимах нагревания, что снижает эффективность этого способа получения наноматериалов.

Применение комбинированной плазмы позволяет более эффективно испарять диспергируемые вещества. В методе используются две плазмы: первая — постоянного тока для разогрева материала, вторая — плазма высокочастотного разряда, которая осуществляет плавление и испарение исходного крупного порошка или стружки.

Этот способ позволяет получать порошки многих металлов и металлических соединений с частицами сферической формы с размером более 50 нм.

Применение *лазерного нагрева* позволяет избежать недостатки, присущие плазменному методу, при сохранении уровня рабочих температур. С помощью этой технологии испарения получены нанопорошки Ti, Ni, Mo, Fe, Al со средним размером частиц в несколько десятков нанометров.

Лазер — оптический квантовый генератор; является источником оптического когерентного излучения, характеризующегося высокой направленностью и большой плотностью энергии. Лазеры бывают газовые, жидкостные и твердотельные.

Электродуговое расплавление является одним из эффективных способов получения нанопорошков металлов. Схема реактора с электродуговым плазмотроном постоянного тока приведена на рис. 6. Первоначально использовалась инертная атмосфера. Однако очень эффективным оказалось применение смешанной, инертно-водородной среды, например Ag-H₂. В этом случае происходит взаимодействие металла с атомарным водородом, растворимость которого намного выше, чем молекулярного.

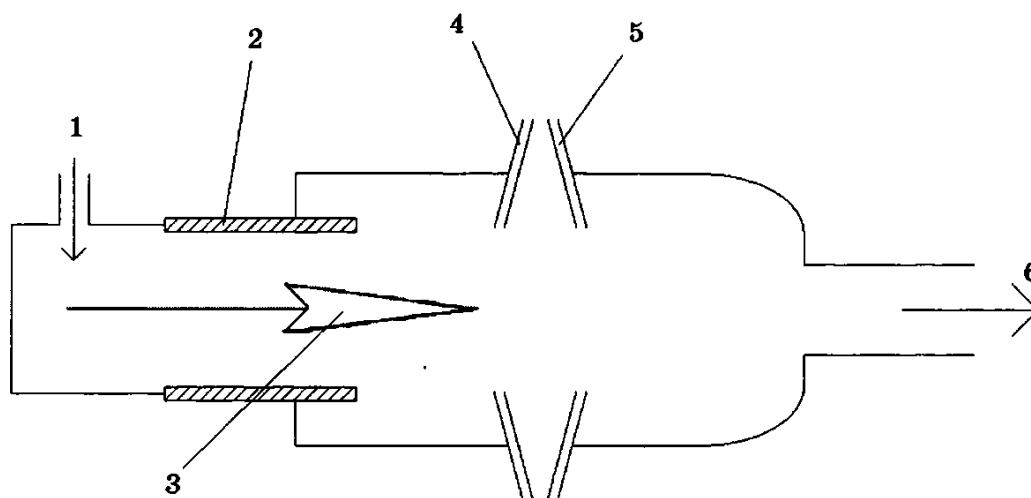


Рис. 6. Схема реактора с электродуговым плазмотроном постоянного тока:

1 — ввод плазмообразующего газа; 2 — электроды; 3 — плазма;
4 — ввод дисперсного вещества; 5 — ввод запального холодного газа; 6 — вывод
продукта

Пересыщение расплава водородом приводит к ускорению испарения металла. Производительность процесса возрастает в $10\text{-}10^4$ раз по сравнению с традиционным вариантом. Метод используется для получения нанопорошков

Fe, Ni, Co, Si и других металлов, а также двойных композиций, например Fe- Cu, Fe-Si. Форма частиц близка к сферической.

Еще одним вариантом метода испарения-конденсации является **электрический взрыв проводников**. В этом методе тонкие проволоочки металла диаметром 0,1-1 мм помещают в камеру, где импульсно к ним подают ток большой силы (рис. 7). Продолжительность импульса 10^{-5} - 10^{-7} с, плотность тока 10^4 - 10^6 А/мм². При этом проволоочки мгновенно разогреваются и испаряются. Процесс проводится в аргоне или гелии при давлении 0,1-60 МПа. Образование частиц происходит в свободном полете. Конденсат металла осаждается на стенках камеры в виде дисперсного порошка. Таким способом получены сферические порошки *Fe, Ti, W, Mo, Co* с размером частиц 40-100 нм, а также оксидов металлов *Al, Ti, Zr* с размером частиц 10-50 нм.

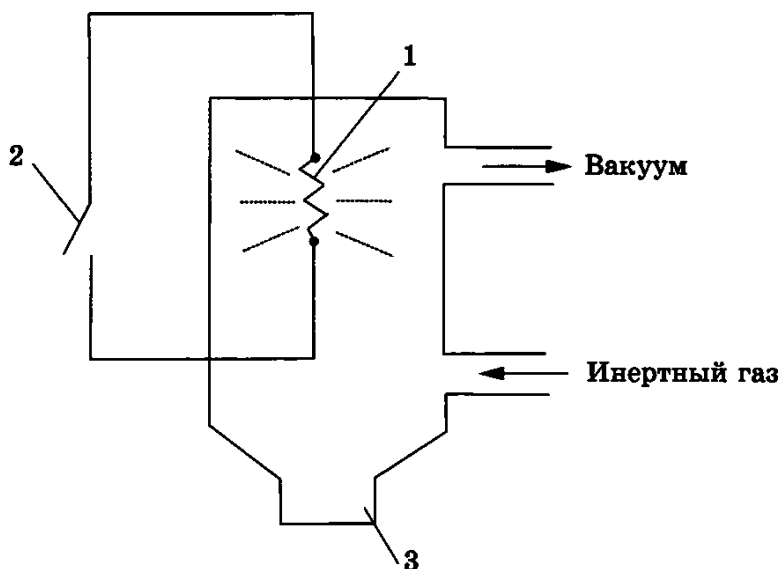


Рис. 7. Принципиальная схема установки для получения нанопорошка взрывом проводника:

1 — проводник; 2 — разрядник; 3 — наполнитель

Как уже отмечалось, методы испарения-конденсации разделяются по рабочей среде и способу охлаждения.

Проведение процесса **в вакууме** эффективно для получения порошков с особыми свойствами, а также для большого числа труднолетучих и тугоплавких материалов. Этим способом получены нанопорошки металлов Ni, Al, Zn, Pb, Mn, Fe, Co, а также порошки сплавов с размером частиц 50-100 нм.

В аппаратах для *конденсации паров в среде инертного газа* обычно поддерживается давление $10\text{--}10^2$ Па. В качестве инертного газа используют гелий, аргон, ксенон или, как нейтральный ко многим элементам и веществам, азот.

Порошки щелочных и щелочноземельных, т. е. химически активных металлов, изготавливают в среде аргона при давлении около одной атмосферы. Размер получаемых этим способом частиц составляет $10\text{--}100$ нм.

Применение различных способов охлаждения диспергируемых материалов может быть эффективно, прежде всего, с точки зрения уменьшения размера частиц. Например, *конденсация в вакууме на движущийся масляный подслои* позволяет получать частицы диаметром 10 нм, а в ряде случаев даже меньше. Продуктом процесса является взвесь порошка в масле, которая часто может применяться и без последующей сепарации. Также этим методом получены аморфные порошки металлов с удельной поверхностью $10\text{--}25$ м²/г.

Для защиты наноматериалов от окисления прибегают к приему конденсации в различные среды. В частности, в последнее время возрос интерес к *матричному методу синтеза наночастиц металлов*. Сущность способа заключается в конденсации атомов металлов в вакууме на поверхность стационарных или растущих органических пленок-матриц при низких температурах (-77 К). Для испарения металлов в этом случае используется резистивный и электроннолучевой нагрев. В результате образуются очень мелкие частицы размером $1\text{--}10$ нм либо аморфные осадки. Этим способом получены частицы Cr, Ni, Au в бензольной матрице.

По сравнению с конденсацией металлов на неорганические подложки матричный метод обладает рядом преимуществ. Это — относительно легкое получение металло-органических композитов, из которых в ряде случаев удается выделять металлические порошки, а также возможно осуществлять катализ непосредственно в ходе процесса без промежуточных стадий выделения и приготовления катализатора.

Методы испарения-конденсации имеют ряд положительных сторон:

- высокую производительность;
- возможность диспергирования без контакта с оборудованием;
- возможность одностадийного получения пленок, защитных покрытий, эмульсий, композитов.

К недостаткам методов можно отнести:

- необходимость сложного оборудования, высокую трудоемкость;
- использование в качестве исходного вещества уже готовых металлов или материалов нужного состава;
- широкое распределение частиц по размерам;

- трудности контроля химического состава конечного продукта в случае использования механической смеси компонентов;
- окисленность порошков металлов (содержание кислорода около 3-5%).

2.3. Получение наноматериалов по вакуум-сублимационной технологии

Изменение агрегатного состояния вещества — возгонка — лежит в основе еще одного физического метода получения наноматериалов — **вакуум-сублимационной технологии**.

Процесс получения нанопорошков включает три основные стадии.

На **первой стадии** готовится исходный раствор обрабатываемого вещества или нескольких веществ.

Вторая стадия — замораживания раствора — имеет целью зафиксировать равномерное пространственное распределение компонентов, присущее жидкости, для получения минимально возможного размера кристаллитов в твердой фазе.

Третья стадия — удаление из замороженного раствора кристаллитов растворителя путем его возгонки.

В результате проведения всех технологических операций получается пористое тело, образованное кристаллитами растворенных веществ, слабо связанными между собой посредством «мостов». Незначительное механическое воздействие разрушает пористое тело, в результате чего образуется порошок, размер частиц которого по порядку величины равен размеру частиц растворенных солей, сформировавшихся на стадии замораживания.

Эффективность применения вакуум-сублимационной технологии для получения нанопорошков обусловлена главным образом условиями проведения второго этапа, поскольку именно стадия замораживания раствора исходных веществ предопределяет структуру продукта и его свойства. Так, с повышением скорости замораживания размер образующихся структурных элементов, как правило, уменьшается, а равномерность пространственного распределения компонентов возрастает.

Основными способами замораживания исходного раствора, применяемыми для получения нанопорошков, являются:

- **распыление в криогенные жидкости** (обычно в жидкий азот);
- **распыление в вакуум** (испарительное замораживание);
- **распыление или тонкослойное нанесение раствора на охлаждаемую металлическую поверхность** (контактная кристаллизация).

Как показывает практика, лишь двумя последними способами (испарительным замораживанием и контактной кристаллизацией) можно с достаточной эффективностью получать наноматериалы и устойчиво реализовывать технологический процесс.

Испарительное замораживание (или самозамораживание) растворов реализуется за счет интенсивного испарения растворителя в вакууме, при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точке. На рис. 8 приведена принципиальная схема получения наноматериалов этим способом. В холодильную установку, где поддерживается рабочее давление 0,05 мм рт. ст. и температура не выше - 40 °С, из смесителя подается исходный раствор. При этом струя жидкости диспергируется на капли, которые замораживаются в полете. Образовавшиеся криогранулы заполняют емкость нагревателя, в котором осуществляется процесс сублимации из них растворителя. В результате получается продукт в виде массы сферических гранул, состоящих из растворенного вещества.

Методом вакуум-сублимационной технологии получен в наносостоянии широкий спектр материалов: ферриты, оксиды, нитриды, карбиды, соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью и др.

Преимущества вакуум-сублимационной технологии являются:

- гранулированность продукта, что облегчает его транспортировку при минимальном пылеобразовании и способствует длительному хранению без заметного изменения свойств;
- низкое пылеобразование, что повышает безопасность синтеза наноматериалов;
- благоприятные предпосылки для организации непрерывного производства.

Недостатки:

- ограничения по растворимости сужают перечень получаемых этим методом материалов;
- для проведения процесса сублимации необходимо специальное оборудование.

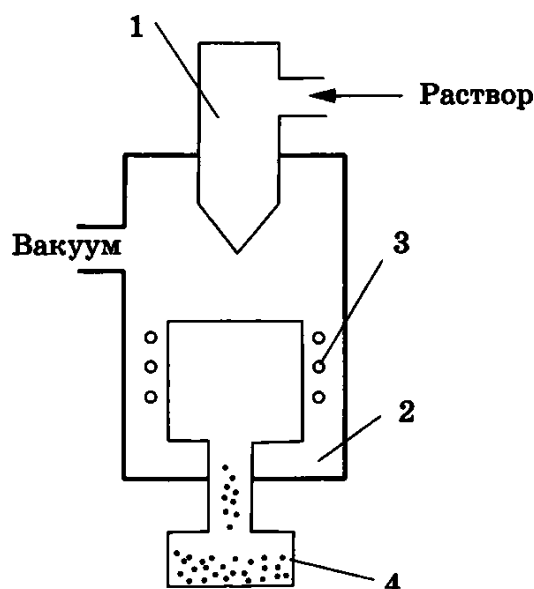


Рис. 8. Схема установки для получения нанопорошков по вакуум-сублимационной технологии:

1 — смеситель; 2 — вакуумная камера и холодильник; 3 — нагреватель; 4 — накопитель.

2.4. Получение наноматериалов с использованием твердофазных превращений

В последнее время разработан ряд методов получения наноматериалов, в которых диспергирование осуществляется в твердом веществе без изменения агрегатного состояния.

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния является одним из способов получения массивных наноматериалов. Метод заключается в получении аморфного материала, например, закалкой из жидкого состояния, а затем его кристаллизацией в условиях контролируемого нагрева.

Данным способом можно получать наноматериалы, склонные к аморфизации, к которым¹⁴ относятся различные сплавы переходных металлов с неметаллами, например, *Fe-B*, *Fe-Si*, *Fe-Si-B*, *Fe-Cr-B*, *Fe-Mo-Si-B*, *Ti-Ni-Si*, *Ni-P*, *Fe-Cu-Nb-B*, а также *Se*, *Fe-Zr*, *Al-Cr-Ce-Co* и др.

Получаемые в результате процесса размеры кристаллитов зависят от природы материала и вида термообработки. Так, размер зерна в селене гексагональной модификации в зависимости от температуры отжига имел величину от 13 до 70 нм, а в сплаве *Fe-Mo-Si-B* — от 15 до 200 нм.

Метод контролируемой кристаллизации из аморфного состояния имеет ряд **неоспоримых достоинств**:

- возможность получения пленочных и объемных нано- и аморфно-кристаллических материалов;

- изготовление беспористых материалов.

Однако данный *способ имеет весьма существенные ограничения:*

- по составам, которые доступны аморфизации;

- по размерам получаемой продукции.

Создание наноструктур возможно также способом облучения сплавов высокоэнергетическими частицами. В результате радиационного воздействия происходит формирование дислокационных петель и их перестройка в субграницы и границы нанокристаллов. Облучение проводится ионами Kr^{+} (криптона) с энергией 1,5 МэВ при температурах 500-700 °С на установке, совмещающей электронный микроскоп и ускоритель ионов. Формирование наноструктуры осуществлено на аустенитных сталях X15H15M3T1 и X16H8M3. Размер зерен наноматериалов составил 20-85 нм.

Измельчение структуры материала до наноразмеров может быть достигнуто способом циклических превращений.

Метод заключается в многократных охлаждениях материала до низких температур, например жидкого азота, и последующем медленном нагреве до температур $(0,4-0,5)T_{пл}$. Как показали исследования, в сплавах H32 и H2XT1 в метастабильных аустенитных фазах при циклической термообработке осуществляется прямое и обратное $\alpha \rightarrow \gamma$ - α мартенситное превращение, которое приводит к появлению множественных разориентировок кристаллитов в каждом исходном зерне. При этом достигается измельчение до 10-20 нм.

При разработке еще одного способа создания наноматериалов использовано упорядочение нестехиометрических соединений. Впервые формирование наноструктуры с помощью атомно-вакансионного упорядочения нестехиометрических соединений было реализовано в карбиде ванадия $VC_{0,87}$. Данный карбид является сильно нестехиометрическим соединением и в неупорядоченном состоянии содержит в неметаллической подрешетке до 50% структурных вакансий. В определенный момент при понижении температуры высокотемпературная решетка становится неустойчивой, и в нестехиометрическом материале происходит фазовый переход беспорядок - порядок. Он приводит к образованию упорядоченных фаз со сложными сверхструктурами.

Превращение порядок - беспорядок, если оно является фазовым переходом I рода, сопровождается скачкообразным изменением объема. С другой стороны, процесс упорядочения является диффузионным, и поэтому происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени, для карбидов — нескольких десятков минут. Если охлаждение осуществлять быстро, то процесс

упорядочения не будет успевать закончиться, и материал останется в метастабильном неупорядоченном состоянии. Поскольку параметры решеток неупорядоченной и упорядоченной фаз различаются, в материале возникают напряжения, которые с течением времени приводят к растрескиванию кристаллов по границам раздела неупорядоченной и упорядоченной фаз. Регулируя размеры кристаллитов упорядоченной фазы, можно получить нанопорошки нестехиометрических соединений.

Данным способом получены нанопорошки карбида ванадия $VC_{0,87}$, в которых кристаллиты имели форму искривленных лепестков с диаметром 400-600 нм и толщиной 15-20 нм.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Получение наноматериалов механическим воздействием различных сред. Сущность методов измельчения.
2. Преимущества и недостатки методов механическим воздействием различных сред.
3. Способ измельчения материалов ультразвуком.
4. Вибрационный метод получения наноматериалов.
5. Способ измельчения материалов ударной волной.
6. Метод детонационного синтеза.
7. Получение наноматериалов распылением расплавов газами, жидкостью, с использованием центробежной силы.
8. Двойное распыление расплава.
9. Преимущества и недостатки методов.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И. Наноматериалы [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.— Электрон. текстовые данные.— М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.— 366 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/4593>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю
2. Витязь П.А. Наноматериаловедение [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Витязь П.А., Свидунович Н.А., Куис Д.В.— Электрон. текстовые данные.— Минск: Вышэйшая школа, 2015.— 512 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/35501>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю
3. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий [Электронный ресурс]: монография/ П.А. Витязь [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Минск: Белорусская наука, 2011.— 283 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/12322>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю
4. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы [Электронный ресурс]/ Андриевский Р.А.— Электрон. текстовые данные.— М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.— 253 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/4575>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю.
5. Шабатина Т.И. Нанохимия и наноматериалы [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Шабатина Т.И., Голубев А.М.— Электрон. текстовые данные.— М.: Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2014.— 64 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/30893>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю
6. Глезер А.М. Аморфно-нанокристаллические сплавы [Электронный ресурс]/ Глезер А.М., Шурыгина Н.А.— Электрон. текстовые данные.— М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013.— 452 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/24306>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю.
7. Наноструктурные материалы - 2014. Беларусь - Россия - Украина (НАНО-2014) [Электронный ресурс]: материалы IV Международной научной конференции (Минск, 7-10 октября 2014 г.)/ I.N. Anfimova [и др.].— Электрон. текстовые данные.— Минск: Белорусская наука, 2014.— 432 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/29586>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю
8. Головин Ю.И. Основы нанотехнологий [Электронный ресурс]/ Головин Ю.И.— Электрон. текстовые данные.— М.: Машиностроение, 2012.— 656 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/18532>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю.
9. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику [Электронный ресурс]: монография/ Головин Ю.И.— Электрон. текстовые данные.— М.: Машиностроение, 2007.— 496 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/5203>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю.

10. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии [Электронный ресурс]/ Рудской А.И.— Электрон. текстовые данные.— СПб.: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Наука, 2007.— 186 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/43970>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю.
11. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Гусев А.И.— Электрон. текстовые данные.— М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.— 416 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/12979>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю.
12. Нанотехнологии и специальные материалы [Электронный ресурс]: учебное пособие для вузов/ Ю.П. Солнцев [и др.].— Электрон. текстовые данные.— СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009.— 336 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/22540>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю
13. Нанотехнологии и специальные материалы [Электронный ресурс] : Учебное пособие для вузов / Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Вологжанина С.А., Петкова А.П. - СПб. : ХИМИЗДАТ, 2009. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785938081772.html>
14. Рудской А.И. Наноструктурированные металлические материалы [Электронный ресурс]/ Рудской А.И.— Электрон. текстовые данные.— СПб.: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Наука, 2011.— 270 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/43958>.— ЭБС «IPRbooks», по паролю.

