

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ.
ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по аграрному техническому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальностям
1-74 80 07 «Технический сервис в агропромышленном комплексе»,
1-74 80 08 «Техническое обеспечение хранения
и переработки сельскохозяйственной продукции»*

Минск
БГАТУ
2021

УДК 620.3(07)
ББК 30.3я7
Н25

Составитель
доктор физико-математических наук, профессор *Н. К. Толочко*

Рецензенты:
кафедра «Материаловедение в машиностроении»
Белорусского национального технического университета
(доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой *В. М. Константинов*);
кандидат технических наук, доцент, первый заместитель директора
Института порошковой металлургии *В. В. Савич*

Нанотехнологии и наноматериалы. Практикум : учебно-
Н25 методическое пособие / сост. Н. К. Толочко. – Минск : БГАТУ,
2021. – 80 с.
ISBN 978-985-25-0096-8.

Представлены требования по структуре, содержанию, выполнению и оформлению практических работ по учебной дисциплине «Нанотехнологии и наноматериалы». Приведены методические рекомендации и даны необходимые справочные материалы. Дан пример расчета и оформления работ.

Практикум предназначен для магистрантов по специальностям 1-74 80 07 «Технический сервис в агропромышленном комплексе», 1-74 80 08 «Техническое обеспечение хранения и переработки сельскохозяйственной продукции».

УДК 620.3(07)
ББК 30.3я7

ISBN 978-985-25-0096-8

© БГАТУ, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Классификация наноматериалов и нанотехнологий.....	6
2. Оценка доли поверхностных атомов в наночастицах.....	11
3. Изучение свойств наночастиц.....	15
4. Изучение структуры углеродных наноматериалов.....	25
5. Изучение структуры консолидированных наноматериалов.....	34
6. Изучение свойств смазочно-охлаждающих жидкостей, модифицированных углеродными микро- и наночастицами.....	50
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	55
ГЛОССАРИЙ.....	56

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. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

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					
Нанопокрытие					
Нанокристаллический (нанозернистый) материал					
Нанокomпозиционный материал (армирован изометрическими наночастицами)					
Нанокomпозиционный материал (армирован нановолокнами)					
Нанопористый материал (содержит изометрические нанопоры)					
Нанопористый материал (содержит нанокапилляры)					
Нанопорошок					
Наносуспензия (содержит изометрические наночастицы)					
Наноэмульсия					

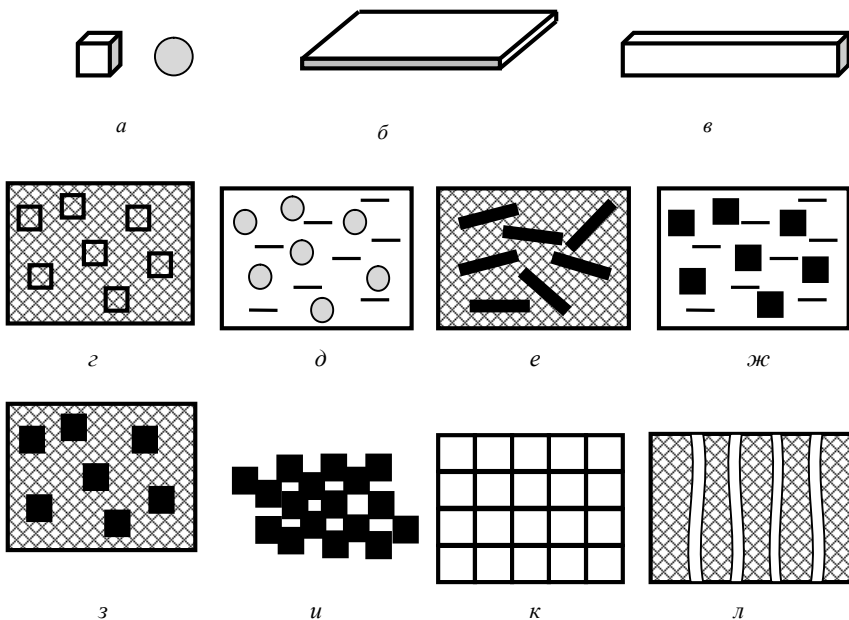


Рисунок. Схематические изображения различных видов наноматериалов

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
<i>1</i>	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				

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
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. ОЦЕНКА ДОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ В НАНОЧАСТИЦАХ

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. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ

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, $1\text{Å} = 0,1\text{ нм}$). 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.

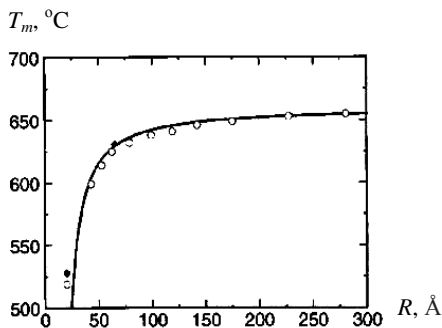


Рис. 1. График зависимости температуры плавления T_m наночастиц алюминия от радиуса R

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.

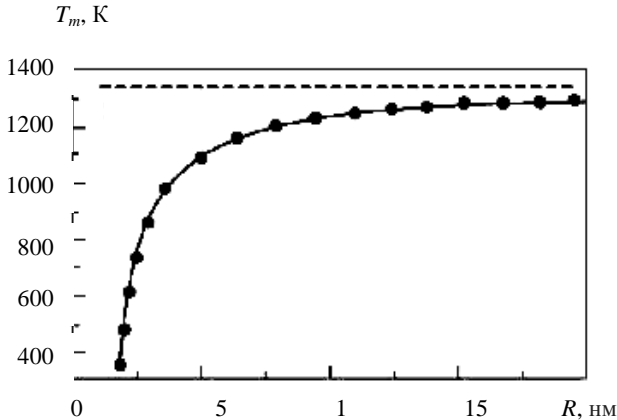


Рис. 2. График зависимости температуры плавления T_m наночастиц золота от радиуса R

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 $4 \cdot 10^{-8}$ 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).

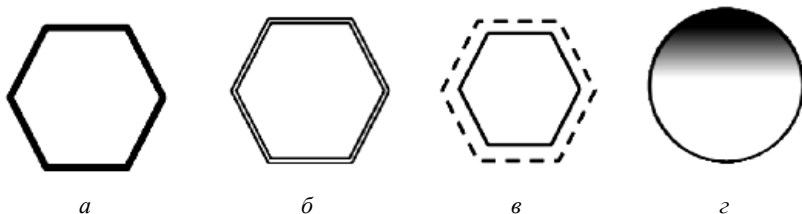


Рис. 3. Процесс плавления наночастицы:

a – исходная наночастица; *б* – 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 микropорошками – $(0,5-0,8)T_m$ (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).

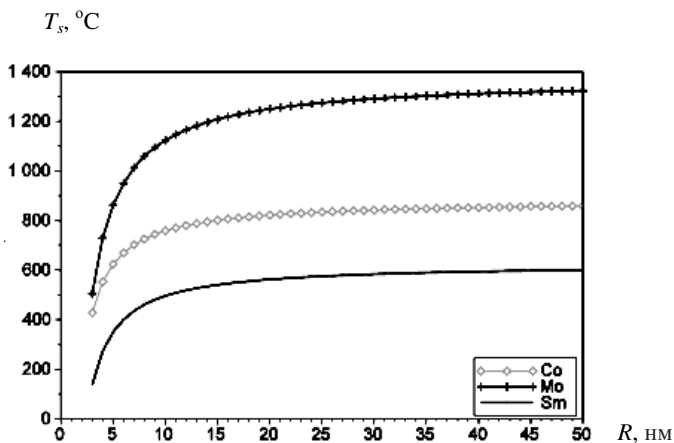


Рис. 4. Графики зависимости температуры начала спекания T_s нанопорошков от среднего радиуса R наночастиц

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 CO 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 CO происходит в присутствии катализаторов. Среди них особенно эффективным каталитическим действием обладают наночастицы золота, что подтверждается экспериментальными данными по каталитической активности окисления CO 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 CO 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.

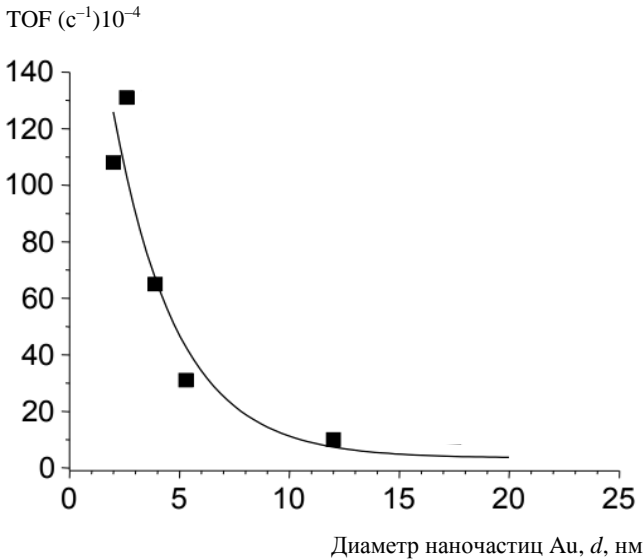


Рис. 5. График зависимости каталитической активности от размера частицы золота в реакции окисления CO

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 °С до 600 °С;

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. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

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.

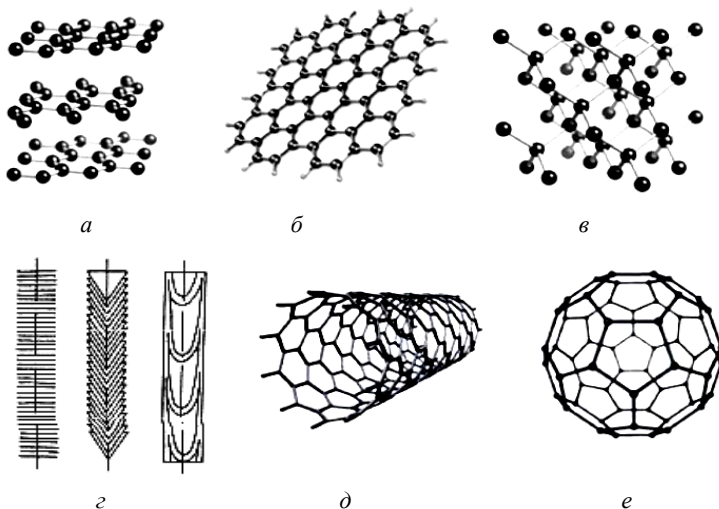


Рис. 1. Схематические изображения кристаллической структуры аллотропных модификаций углерода

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).

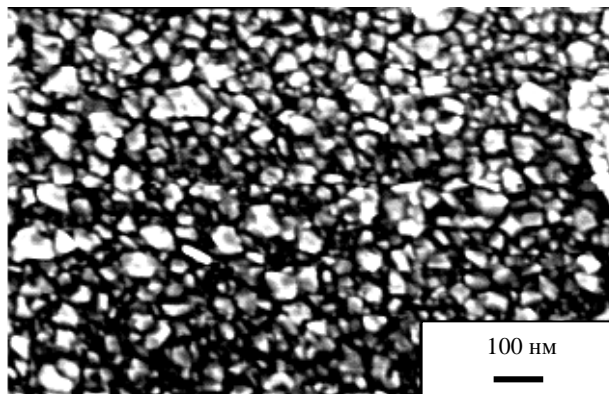


Рис. 2. Микроизображение нанодiamondов, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

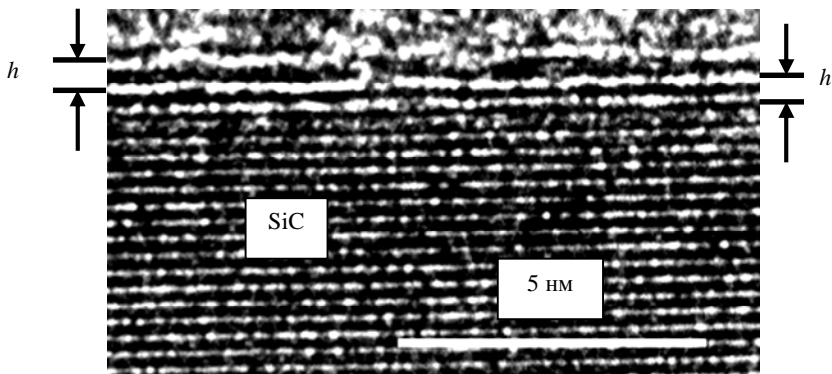


Рис. 3. Микроизображение поперечного среза двойного слоя графена, нанесенного на идеально плоскую поверхность подложки из карбида кремния с помощью метода высокотемпературной сублимации графита.

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

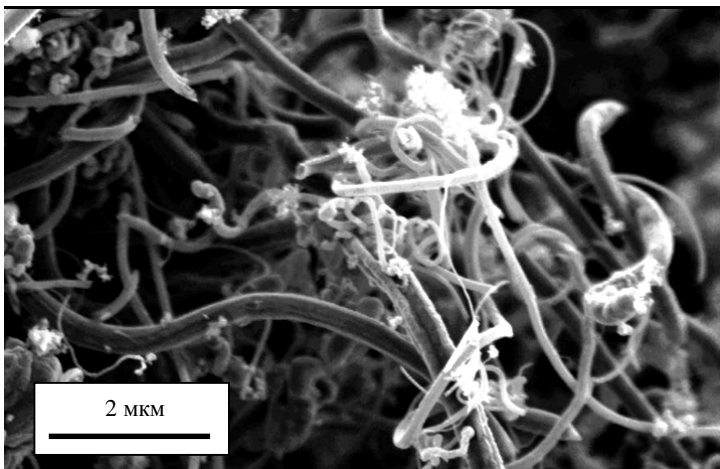


Рис. 4. Микроизображение углеродных нанотрубок, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

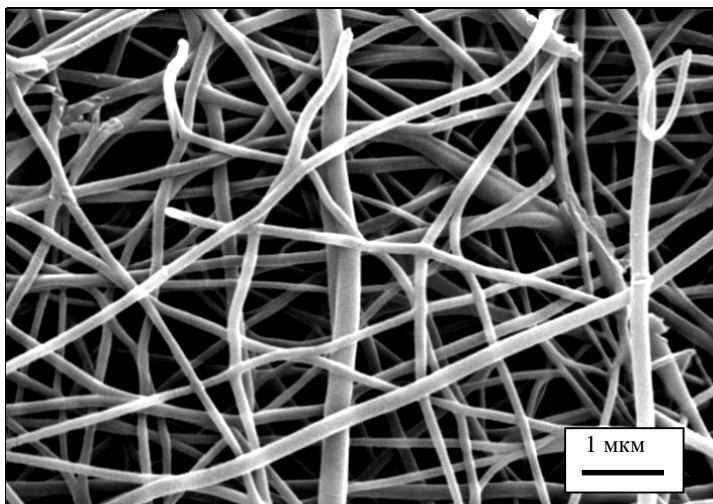


Рис. 5. Микроизображение углеродных нановолокон, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

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. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

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, нанокомпозиты (матричные и слоистые) и нанопористые материалы.

Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой. К нанодисперсиям относятся указанные выше матричные нанокомпозиты и нанопористые материалы, а также нанопорошки, наносuspensions, наноэмульсии и наноаэрозоли.

Консолидированные наноматериалы имеют особый практический интерес, поскольку они могут применяться в качестве конструктивных 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 химического осаждения.

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

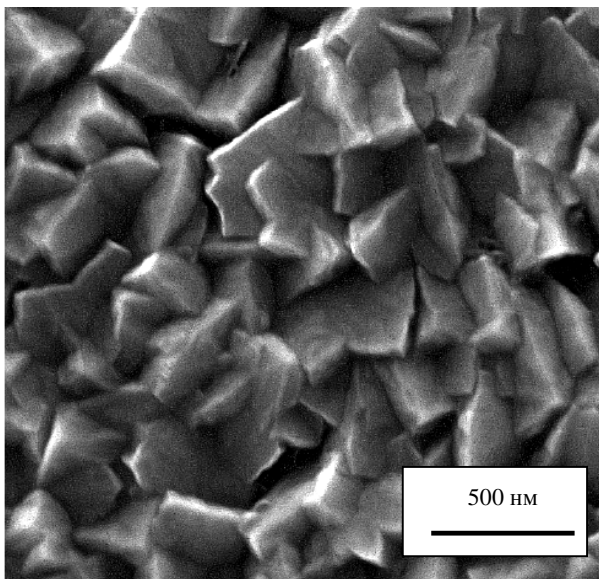


Рис. 1.1. Электронно-микроскопическое изображение тонкой пленки Cu_{2-x}Se , полученной методом химического осаждения

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 пределе от 1 до 100 нм. В свою очередь, гель представляет собой структурированную систему, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

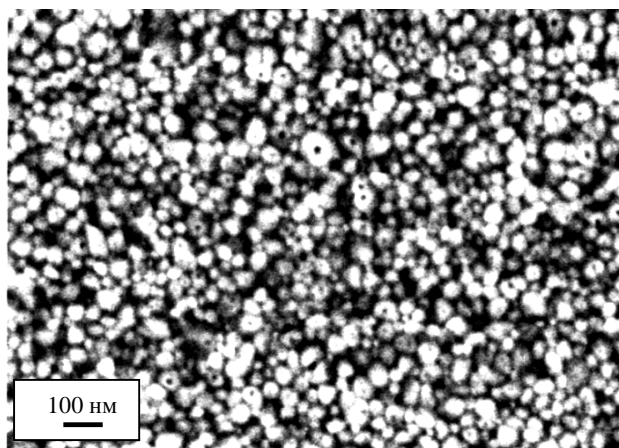


Рис. 1.2. Поверхность тонкого нанокристаллического покрытия оксида циркония (ZrO_2), сформированного золь-гель методом. Микроизображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии

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.

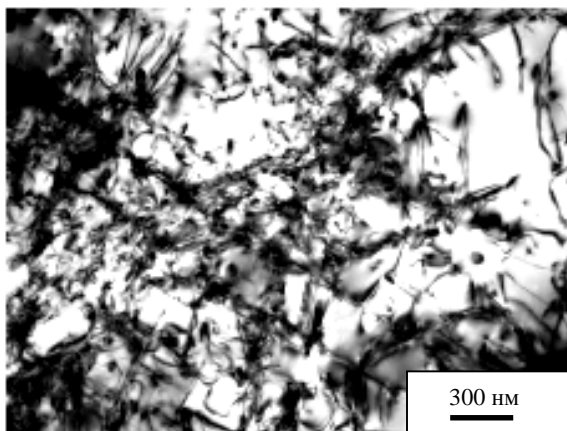


Рис. 1.3. Структура пера турбинной лопатки из жаропрочного никелевого сплава СС-70. Микроизображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии

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).

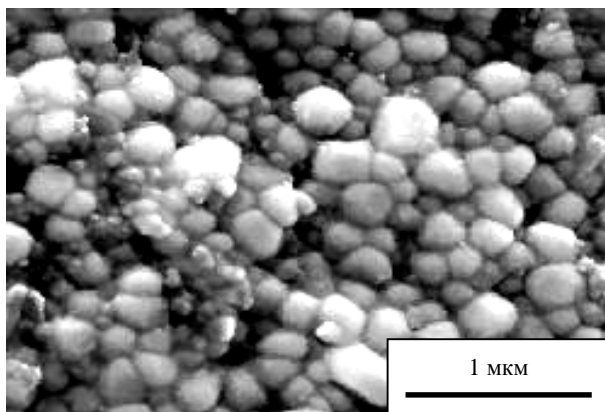


Рис. 1.4. Структура нанокерамики из ниобата висмута

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.

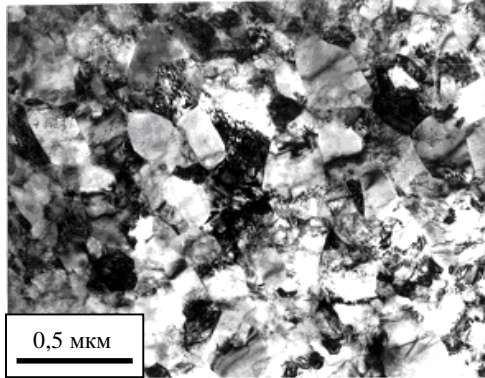


Рис. 1.5. Микроструктура нанокристаллической меди

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).

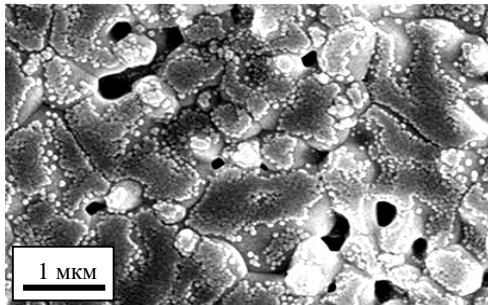


Рис. 1.6. Структура нанокерамики из диоксида циркония

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 .

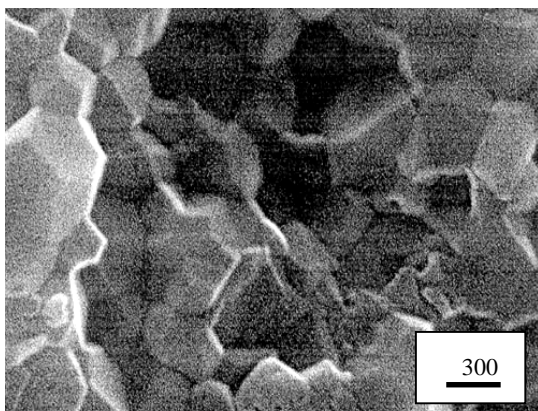


Рис. 1.7. Микроструктура излома нанокристаллической керамики на основе оксида алюминия Al_2O_3 , полученной прессованием и последующим спеканием нанопорошков. Микроизображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа

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 $Pb(ZrTi)O_3$ (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.

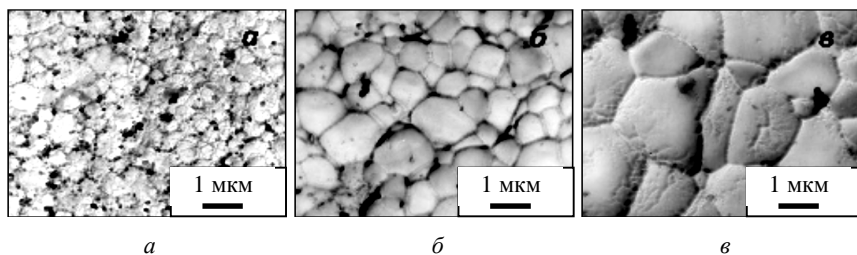


Рис. 1.8. Формирование и рост микрокристаллических зерен при спекании нанокристаллического порошка ЦТС при 850 °С. Время выдержки, мин: *а* – 30; *б* – 60; *в* – 180

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

2. Нанокompозиты

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.

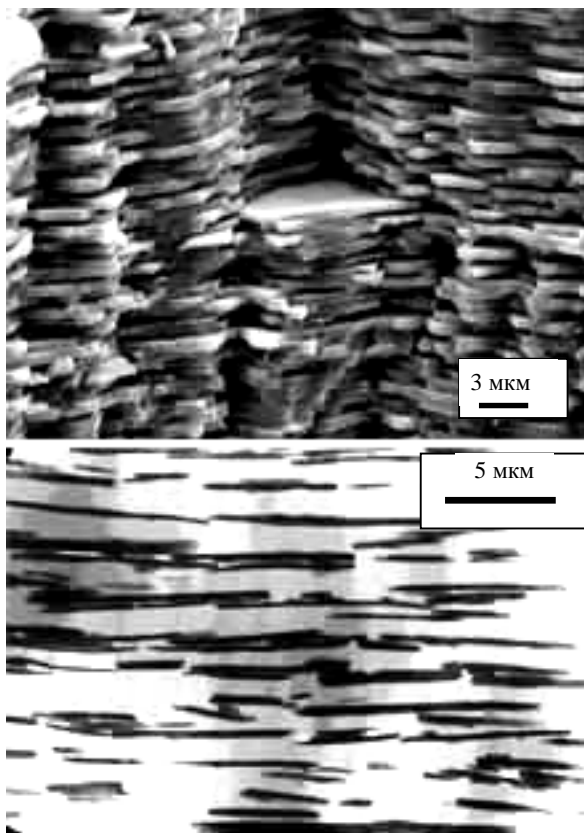


Рис. 2.1. Структуры природных и искусственных полимерных нанокомпозитов: *сверху:* поперечное сечение природной жемчужной раковины (перламутра), на котором видны частицы карбоната кальция, организованные слоями, ограниченными друг от друга биополимером; *снизу:* оперечное сечение искусственной жемчужной 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.

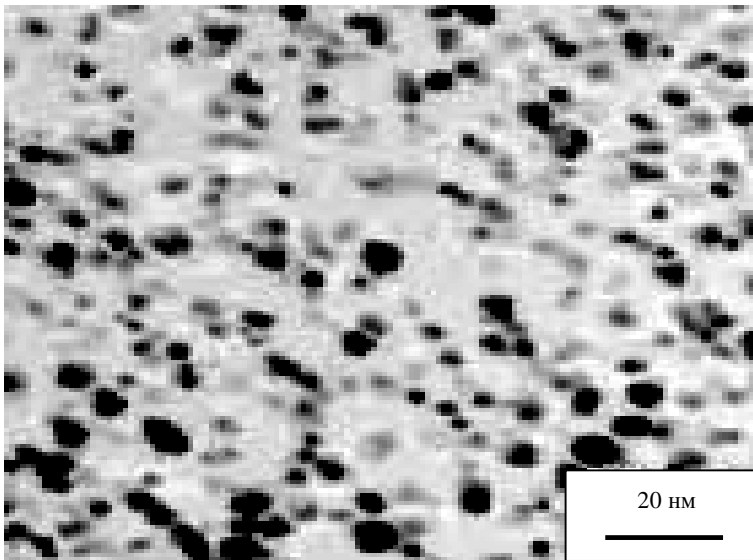


Рис. 2.2. Структура металлополимерного нанокompозита

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.

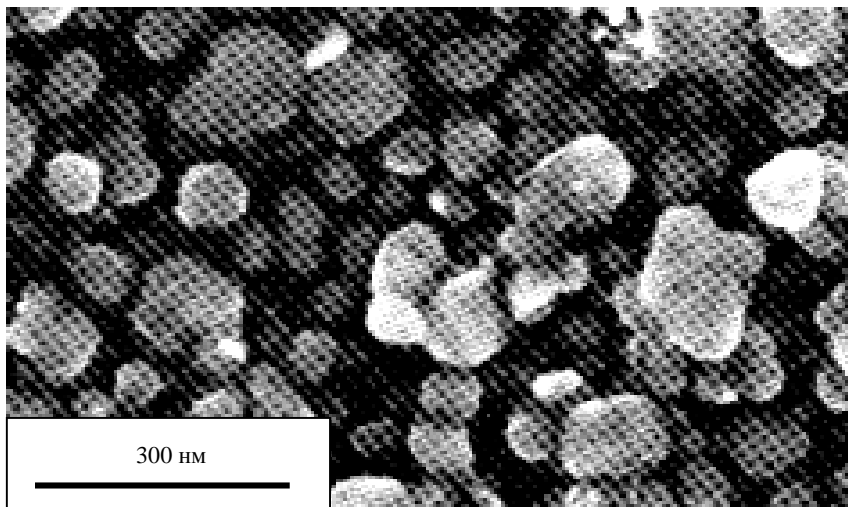


Рис. 2.3. Структура полимерной пленки, содержащей частицы серебра

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

Задание 2.4

Отличительной особенностью нанопорошков, включая нанопорошки алмаза, 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.

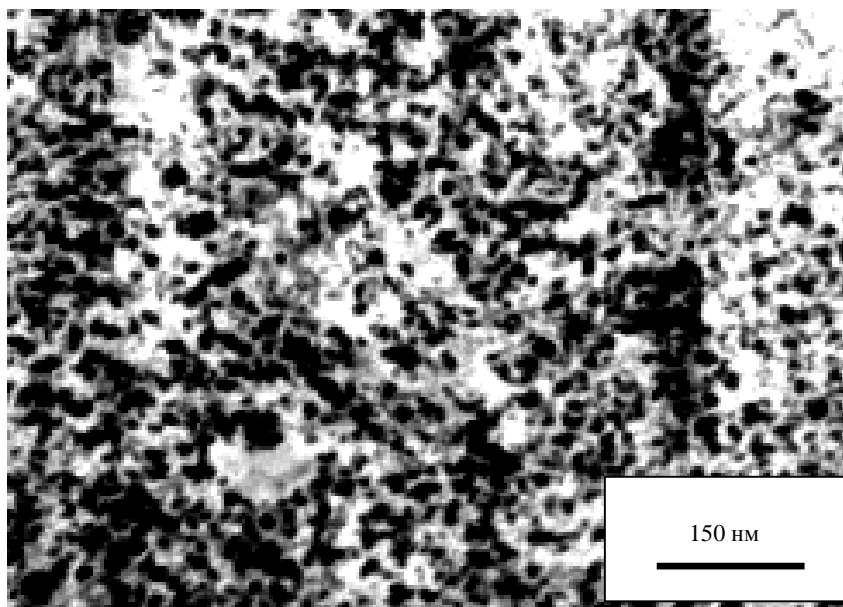


Рис. 2.4. Структура неагломерированных наноалмазных частиц, равномерно распределенных в металлической матрице Al-Cu

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.

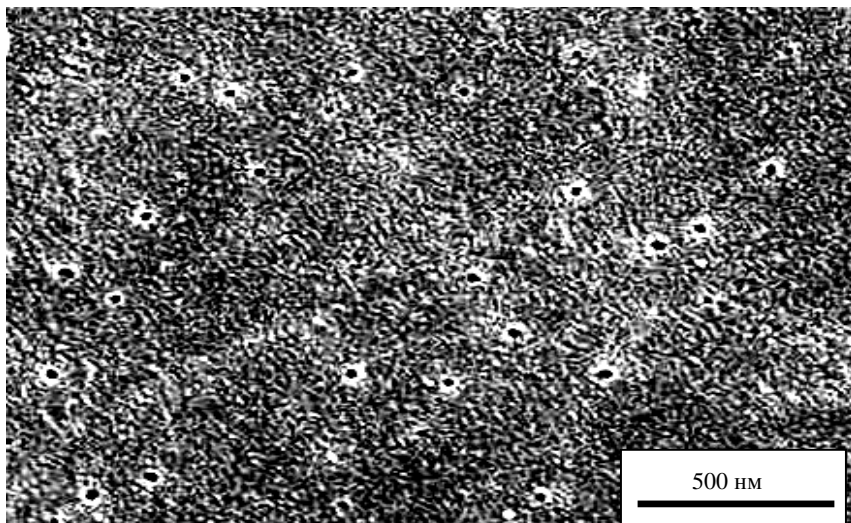


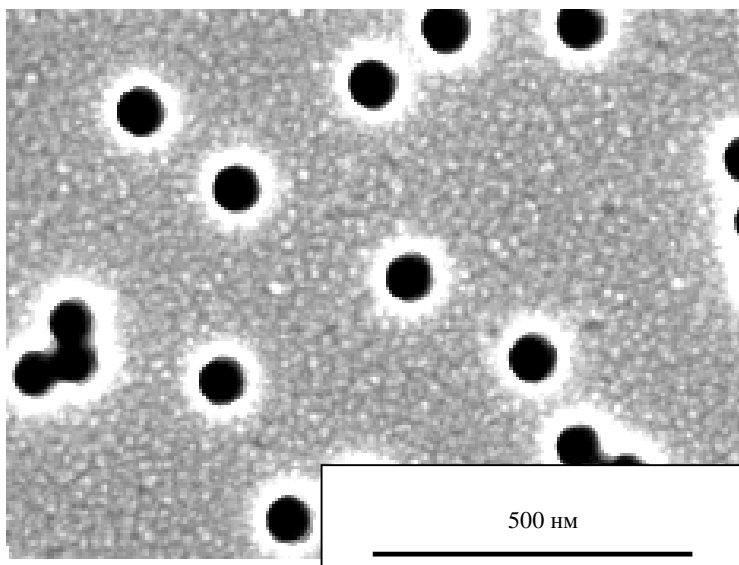
Рис. 3.1. Структура поликарбонатной нанопористой мембраны

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

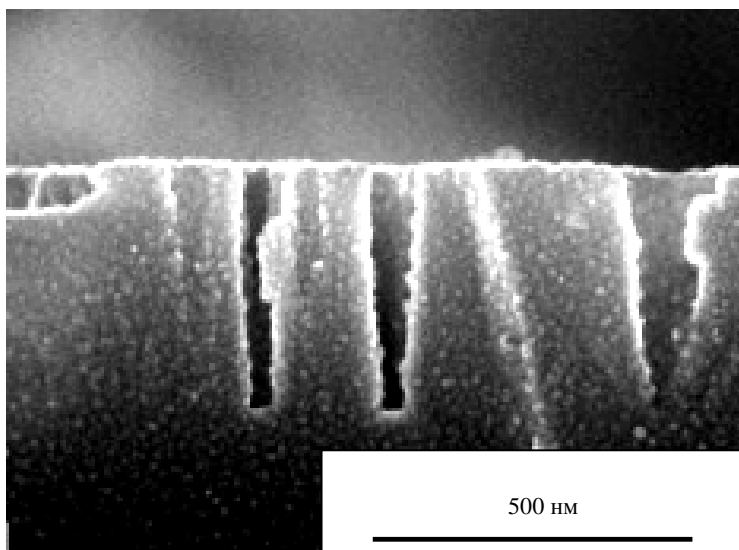
Задание 3.2

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 получают 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. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАМИ

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 электрической 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].

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. Свидунович, 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 нанобъектов, 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 нанобъекты, имеющие характеристические наноразмеры во всех трех измерениях. Наночастицы играют роль структурных элементов в наноструктурных материалах.

Нанокристаллы (кristаллические 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 ~ 1 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 сульфонов или алкилсалицилатов щелочноземельных металлов (Ca, Mg, Ba); оказывают мощное 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 микротрещин 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 (нанофотоника) – 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 нанофотоники связывается создание высокоэффективных средств оптической связи и оптических компьютеров.

Наномеханика – область механики, занимающаяся созданием и применением механических систем на основе использования наноконструкций (нанобалки, наностержни, нанопружины 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 наноустройств 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 дугой, 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 – газоплазменное 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 (кантилевере). 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 наноконпозиционных материалов, наносuspензий (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 наноконпозитов. Наноконпозиты типа WC-Co, а также наноконпозиты на стальной, алюминиевой или магниевой матрице с включениями наночастиц керамики или фуллеренов, благодаря высокой прочности, твердости и износостойкости служат для изготовления деталей машин. Наноконпозиты 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.

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

Применение полимерных наноконпозитов. Наноконпозиты 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 наноконпозитов, 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 применяются 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 микронанофлюидики (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 наносuspensions, содержащие уголь в нанодисперсном состоянии. Уголь в наносuspensions при сжигании выгорает практически полностью, что делает возможным их использование в парогазовых установках.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ.
ПРАКТИКУМ

Учебно-методическое пособие

Составитель

Толочко Николай Константинович

Ответственный за выпуск *В. Е. Тарасенко*

Редактор *Т. В. Каркоцкая*

Компьютерная верстка *Д. О. Бабаковой*

Дизайн обложки *Д. О. Бабаковой*

Подписано в печать 28.04.2021. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 3,64. Тираж 99 экз. Заказ 235.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный аграрный технический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий

№ 1/359 от 09.06.2014.

№ 2/151 от 11.06.2014.

Пр-т Независимости, 99–2, 220023, Минск.