

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»



МЕХАНІКО-МАШИНОБУДІВНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра механічної та біомедичної інженерії

С.П. Панченко

## **ФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОМАТЕРІАЛИ**

Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра  
спеціальності 132 Матеріалознавство

Дніпро  
НТУ «ДП»  
2022

**Панченко С.П.**

Функціональні наноматеріали. Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра спеціальності 132 Матеріалознавство / С.П. Панченко; Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Д. : НТУ «ДП», 2022. – 47 с.

Автор:

С.П. Панченко, канд. техн. наук, доц.

Погоджено рішенням науково-методичної комісії спеціальності 132 Матеріалознавство (протокол № 3 від 19.12.2022) за поданням кафедри механічної та біомедичної інженерії (протокол № 9 від 30.11.2022).

В конспекті лекцій розглядаються базові питання, пов'язані з розробкою, дослідженням та впровадженням функціональних та конструкційних наноматеріалів. Наведено приклади основних наноматеріалів, методи їх отримання та властивості. Крім того, показано галузі використання наноматеріалів.

Відповідальний за випуск завідувач кафедри механічної та біомедичної інженерії, д-р техн. наук, доц. Д.Л. Колосов.

## Зміст

Вступ	4
Розділ 1. Функціональні наноматеріали	5
1.1. Фактори, що визначають функціональні властивості наноструктурованих матеріалів	5
1.2. Основні засади отримання функціональних наноматеріалів	7
1.3. Методи отримання та застосування функціональних наноматеріалів	9
1.4. Приклади функціональних наноматеріалів	12
1.5. Методи дослідження наноматеріалів	19
Питання для самоконтролю	22
Розділ 2. Конструкційні наноматеріали	23
2.1. Види конструкційних наноматеріалів	24
2.2. Методи одержання конструкційних наноматеріалів	27
2.3. Властивості конструкційних наноматеріалів	41
Питання для самоконтролю	45
Використані джерела інформації	46

## Вступ

Нанотехнології – дітище сучасної фундаментальної науки. Останні досягнення свідчать про можливість створення нових поколінь функціональних матеріалів, а проекти можливого використання нанотехнологій стосуються практично всіх сфер людської діяльності. У той же час поступово відбувається переосмислення наукових фантазій, які набувають рис реалістичності.

Нанотехнології – це сукупність процесів, що дозволяють створювати матеріали, пристрої та технічні системи, функціонування яких визначається насамперед наноструктурою.

Наноматеріали – матеріали, функціональні властивості яких визначаються нанорівнем їхньої структури.

Наноматеріали характеризуються декількома основними рисами, що роблять їх поза конкуренцією в порівнянні з іншими речовинами, що практично використовуються в діяльності людини.

По-перше, всі такі матеріали справді складаються з дуже дрібних частинок, які не можна побачити неозброєним оком. Ця особливість показує супермініатюризацію, що призводить до того, що на одиниці площі можна розмістити більше функціональних наноприладів. Крім того, мізерний розмір робить для наноприладу доступними майже будь-які закутки людського тіла або частини макромашин, в які не проникне ніщо інше.

По-друге, наноматеріали мають велику площу поверхні, що прискорює взаємодію між ними та середовищем, в яке вони вміщені, що може дозволити каталітично активним матеріалам у мільйони разів прискорити хімічні або біохімічні реакції.

По-третє, наноматеріали унікальні тим, що така речовина знаходиться в особливому, «нанорозмірному» стані. Зміни основних характеристик обумовлені не лише дрібністю розмірів, але й проявом квантово-механічних ефектів при домінуючій ролі поверхонь розділу.

В даний час передбачається комплексне вирішення проблем нанотехнологій як у фундаментальному, так і в прикладному напрямках з виділенням різних напрямків пошуку, об'єднаних навколо наноелектроніки, нанобіотехнології, молекулярної електроніки, наноелектромеханіки, наноенергетики, оптоелектроніки, створення нових поколінь функціональних і конструкційних наноматеріалів, машинобудування та робототехніки, комп'ютерних технологій, екології, аеронавтики, систем безпеки і т.д.

## **Розділ 1. Функціональні наноматеріали**

Тенденції розвитку сучасного матеріалознавства – це дивовижний, але поки що не зовсім оптимальний, багатокомпонентний сплав напрямків розвитку минулого і теперішнього століття. Значна частина фактичних знань, що становлять основу неорганічної хімії, тобто хімії елементів та утворюваних ними простих і складних речовин, була накопичена досить давно, однак у другій половині ХХ століття неорганічна хімія опинилася в тіні фантастичних досягнень органічної хімії та хімії живих систем. Прогрес в електроніці, фотоніці, сенсоріці, спінтроніці, немислимий без створення нових поколінь функціональних матеріалів, і привів до свого роду ренесансу неорганічної хімії, що спостерігається останні 10-15 років.

Велике значення в області неорганічного матеріалознавства мають твердофазні електроліти та електродні матеріали (паливні осередки, джерела струму, сенсори в кардіохірургії, електричному транспорті, стільниковому зв'язку), нові оптоволоконні стекла (проект транстихоокеанського волоконного кабелю), матеріали на основі нітриду кремнію, високотемпературні надпровідники (ВТНП, томографи, системи генерації, зберігання, передачі енергії, поїзди на магнітній подушці, надшвидкі комп'ютери, ядерні реактори та ін.), матеріали з надвисокими температурами плавлення (нові високотемпературні технологічні процеси), наноматеріали.

В результаті вивчення розділу 1 студенти повинні опанувати результати навчання:

ДРН 1. Знати і розуміти основні поняття та визначення в галузі наноматеріалів та нанотехнологій.

ДРН 2. Знати основні види функціональних наноматеріалів, їх особливі властивості, методи отримання та дослідження, галузі застосування.

### **1.1. Фактори, що визначають функціональні властивості наноструктурованих матеріалів**

Важливість нанорозміру полягає у тому, що у цій ділянці просторової шкали реалізуються спеціальні хімічні і фізичні взаємодії. Насправді будь-які об'єкти та матеріали можна і потрібно вивчати у різних просторових масштабах, на яких особливості структури та властивостей матеріалів лише в нерозривній сукупності визначають його кінцеві властивості, важливі для фундаментальних досліджень та, звичайно, практики. Крім макрорівня та атомарного рівня, зазвичай виділяють масштабний рівень «мікро», який задає так звані «структурно-чутливі» властивості матеріалу, що залежать, наприклад, від розміру зерен кераміки. Велику роль часто грає субмікронний масштаб. Таким чином, зрештою, для створення наноматеріалів виявляється важливим не тільки їхній склад і розмір, але й такі поняття, як розмірність та впорядкування у системі. Це характерно для нанотехнологій – нова якість, як правило, виходить лише за правильно організованої структури на більших масштабах, ніж нано.

Нано- та мікроструктуровані функціональні матеріали характеризуються такими факторами:

склад;  
розмір (1, 10, 100 нм);  
розмірність (0D-, 1D-, 2D-, 3D-матеріали);  
ступінь упорядкування.

Усі ці фактори визначають властивості наноматеріалів.

Наноструктури характеризують такі фактори, як розмір та ступінь упорядкування. «Текстури» – ступінь упорядкування та розмірність. Домени – розмірність та функціональні властивості матеріалів. Квантові ефекти визначаються функціональними властивостями та розміром матеріалу.

Для розробки нових поколінь наноматеріалів та розвитку нанотехнологій необхідний сильний взаємозв'язок між фундаментальними та прикладними дослідженнями. Серед областей застосування, де необхідно створювати нові функціональні та конструкційні наноматеріали на основі фундаментальних досліджень, можна виділити енергетику, електроніку, авіацію та космос, медицину та біотехнології, що швидко розвиваються.

У багатьох наукомістких напрямках, включаючи створення наноматеріалів, перспективи та успіх проведення досліджень не можуть забезпечуватися навіть за рахунок фундаментальних досліджень. У зв'язку з цим рух від ідеї до створення практичного продукту може зайняти значний час і витратити значну кількість ресурсів.

Властивості наноматеріалів визначаються такими параметрами:

- хімічний склад матеріалу;
- структура матеріалу;
- морфологічна організація;
- розмір структурних елементів;
- розмірність структури;
- ступінь упорядкування складових фрагментів.

Природним способом отримання наноматеріалів може бути самоскладання та самоорганізація. Створення наноструктурного впорядкування при самоскладанні забезпечується насамперед конкуренцією сил взаємодії. До зазначених взаємодій найчастіше відносять гідрофільні/гідрофобні взаємодії, сили гравітації, Ван-дер-Ваальсові або кулонівські взаємодії. У літературі під самоскладанням розуміється процес утворення впорядкованої надмолекулярної структури або середовища, в якому в практично незмінному вигляді беруть участь лише компоненти (елементи) вихідної структури, тобто складові частини цілого, які збирають результуючу складну структуру. Самоорганізація своєю чергою – спосіб створення структур на високому рівні ієрархії структури проти рівня вихідної

системи. Цей процес забезпечується за рахунок множинних взаємодій елементів на нижчих рівнях, де вже не діють закони колективної поведінки системи, що впорядковується. Різноманітні енергії взаємодій та наявність обмежень ступенів свободи, пов'язаних різними структурними рівнями системи, визначають процеси самоорганізації.

## **1.2. Основні засади отримання функціональних наноматеріалів**

При розгляді природи різних явищ у наносистемах та процесів, що відбуваються при отриманні та функціонуванні наноматеріалів, слід проводити детальний аналіз взаємодій в ансамблях нанооб'єктів. Ця взаємодія зумовлена утворенням нових хімічних зв'язків у комплексах наночастинок з урахуванням їх агрегування, а також обмінними енергетичними процесами. При цьому важливим стає зв'язок енергії та далекодії, взаємодія яких здійснюється на різних рівнях ієрархії структури. І саме такий підхід зможе передбачити властивості, поведінку реальних об'єктів. При цьому динаміка та різні транспортні явища, включаючи перенос речовини, енергії заряду, також визначають функціональні характеристики наноматеріалів. Крім розмірних ефектів істотний вплив на властивості нанооб'єктів надають розмірність системи та рівень упорядкування складових елементів. Зазначені фактори значно змінюють інтегральні характеристики комплексу впорядкованих та взаємодіючих нанооб'єктів. У зв'язку з цим самоскладання та самоорганізація – два найбільш ефективні підходи для формування впорядкованих наноструктур.

Створення наноматеріалів із заданими властивостями є досить складним науковим та практичним завданням, яке має забезпечувати взаємозв'язок фундаментальних особливостей наноматеріалів та практичну взаємодію нанооб'єктів на всіх рівнях ієрархії структури. Одержання наноматеріалів означає створення метастабільних систем із заданою ієрархічною просторовою організацією, за якої реалізуються необхідні унікальні фізичні, фізико-хімічні та біологічні властивості. Більшість існуючих методів синтезу наноматеріалів за вказаних вимог не здатні забезпечити потрібний результат. При цьому необхідно створювати нові методики отримання наноструктур, які забезпечують синтез різних класів наноматеріалів. Сьогодні вже стає зрозумілим, що збирати наноматеріали послідовно з атомів недосяжне завдання, тому виділяють нові підходи, які сприятимуть створенню матеріалів знизу-вгору: самоскладання, самоорганізація та використання шаблонів. Особливо ці підходи можуть дати позитивний результат у поєднанні з хімічними методами, сформувавши так звані методи «м'якої хімії». Еволюція наносистеми на різних стадіях отримання цільового наноматеріалу має характер температурно-часових перетворень.

Створення наноматеріалів із заданими властивостями можливе у разі самоскладання, коли з окремих елементів утворюється складніша впорядкована структура, або у разі самоорганізації за рахунок об'єднання різних за рангом елементів у наноструктурований стан. При цьому для

забезпечення певного домінування тих чи інших взаємодій можливе введення шаблонів для утворення структури. До таких шаблонів можна віднести поверхнево-активні речовини, полідентантні ліганти, рідкокристалічні матриці, дендримери та ін. Подібний метод синтезу забезпечує створення наноструктурованих матеріалів з високою відтворюваністю та високим кількісним виходом.

Одним із показників ефективності фундаментальних досліджень є розробка нових типів наноматеріалів, створених на основі нових технологій одержання наноструктур. Цей факт обумовлює вибір відповідних методів отримання, що визначаються вимогами кінцевого продукту. Розробка фундаментальних принципів одержання наноматеріалів має бути необхідною умовою для створення на їх основі нового покоління матеріалів та виробів. Доцільність синтезу наноматеріалів визначається наявністю двох основних причин. Перша пов'язана з тим, що застосування дорогого обладнання та трудомістких процесів призведе до створення нових матеріалів, що мають принципово нові фізичні властивості в порівнянні з існуючими матеріалами, що в подальшому окупить витрати на їх розробку. Друга причина викликана потребою мініатюризації пристроїв при збереженні високої ефективності використання та зниження їх енергоємності та енергоспоживання. Прагнення мініатюризації практично у всіх галузях науки і техніки є драйвером до створення нового покоління дослідницьких приладів та систем.

Моделювання як метод дослідження може як інтерпретувати експериментальні дані, так і передбачити різні унікальні властивості наноматеріалів, що значно спрощує процес створення нових структур. У зв'язку з цим моделювання є найважливішою складовою досліджень у галузі наносистем та нанотехнологій. Моделювання в галузі наноматеріалів засноване на фундаментальних знаннях, включає методи розрахунку «з перших принципів», бази даних фізичних характеристик, теорію будови структури, поведінки складних систем, а також перспективні алгоритми розробки та реалізації програм. На жаль, зазначені алгоритми вимагають обробки великих масивів даних у режимі реального часу, що робить моделювання трудомістким та високовитратним процесом.

Зазначене моделювання є багатомасштабним, оскільки поєднує описові моделі поведінки системи на рівнях від нано до макрорівня та прогноз про функціональні характеристики всього наноматеріалу. В даний час моделювання структури та властивостей наноматеріалів можливе за рахунок застосування суперкомп'ютерів, що використовують паралельні алгоритми обчислень. Важливість методів дослідження наносистем та наноматеріалів важко переоцінити. Розробка нових методів аналізу наноматеріалів, насамперед пов'язаних із візуалізацією структури (скануюча зондова та електронна мікроскопія), сформувала інтерес до нанотехнологій. У зв'язку з важливістю та необхідністю впровадження продуктів нанотехнологій актуальними стають питання їх атестації, сертифікації та ліцензування. Насамперед створення нових практичних методів дослідження наноматеріалів засноване на розробці теоретичних моделей та програмного



забезпечення, що визначають функціонування приладів та систем. Слід зауважити, що вивчення структури та властивостей наноматеріалів більшою мірою відбувається при граничних можливостях дослідницьких приладів та методів, що лежать в основі їхньої роботи. При цьому аналіз структури та властивостей наноматеріалів повинен забезпечуватися сукупністю різних методик аналізу та їх подальшою інтерпретацією. Невід'ємним науковим завданням стає створення методологічних підходів виготовлення наноматеріалів, заснованих на метрологічних принципах.

### **1.3. Методи отримання та застосування функціональних наноматеріалів**

На даний момент існують методи отримання наноматеріалів у вигляді нанопорошків, плівок та включень різних матриць. Нанофазою в даному випадку можуть бути феро-, ферримагнетики, метали, напівпровідники та діелектрики. Найбільш важливими факторами, які необхідно враховувати в ході синтезу наночастинок, прийнято вважати такі:

1. Нерівноважність систем. Спонтанне зародкоутворення та відсутність агрегації, спричинене термодинамічною нестійкістю наносистем, дозволяє створювати наноматеріали у нерівноважних станах.

2. Висока хімічна однорідність. Ця особливість досягається за рахунок відсутності поділу компонентів у межах однієї наночастинки та між ними.

3. Монодисперсність. Через залежність властивостей матеріалу від розміру структурних елементів саме вузький розподіл за розмірами визначатиме унікальність функціональних властивостей одержуваних наноматеріалів.

При цьому існують наноструктури на основі міцелярних структур або плівок Ленгмюра-Блоджет, для яких виконання зазначених вище умов не потрібне, оскільки дані структури є термодинамічно стабільними.

Методи отримання наноматеріалів залежно від способу формування класифікуються на дві групи: «згори донизу», що характеризуються зростанням наночастинок або їх складанням з окремих атомів, і «знизу догори», засновані на подрібненні частинок до нанорозмірів.

Друга класифікація є дуже умовною і передбачає розподіл методів синтезу за способом одержання та стабілізації наночастинок. Відповідно до цієї класифікації методи синтезу наночастинок поділяють на хімічні та фізичні, іноді виділяють ще й механічні. Проте чіткої межі між цими групами методів немає. До чисто хімічних методів можна віднести такі способи одержання, при яких наночастинки утворюються з прекурсорів, які не піддаються сильним впливам, наприклад, випаровування.

Методи одержання наноматеріалів можна розділити на методи:

«Знизу вгору»:

- випаровування в електричній дузі;
- лазерне випаровування;
- хімічне осадження з газової фази (CVD);
- магнетронне розпилення;
- синтез у нанореакторах;
- золь-гель метод;
- гідротермальний синтез;
- синтез у надкритичних розчинах;
- та ін.

«Зверху вниз»:

- механічний помел;
- сонохімія;
- видалення компонента гетерогенної системи;
- та ін.

Прикладами хімічних методів є золь-гель синтез, синтез у міцелах, хімічне осадження, видалення одного з компонентів гетерогенної системи. Особливе місце займають методи, де наночастки утворюються внаслідок різних «фізичних» впливів, наприклад, ультразвуку або мікрохвиль. З одного боку, мікроструктура одержуваних під час впливу наноматеріалів багато в чому визначається параметрами фізичного впливу: частотою, інтенсивністю тощо. Однак цей вплив насамперед ініціює проходження в реакційній суміші різних процесів, насамперед хімічних реакцій, що і призводить до формування матеріалу з особливою мікроструктурою, фазовим складом, унікальними функціональними властивостями. Слід зазначити, що часто отримати матеріал, що має такі властивості, не використовуючи відповідний «фізичний» вплив, неможливо. Тому ці методи часто відносять до проміжної групи – фізико-хімічної. У цю групу також включають сольотермальний синтез, синтез у надкритичних розчинниках, піроліз аерозолів і більшість методів зростання наночастинок або плівок з газової фази, наприклад, хімічне осадження з газової фази (CVD), зростання наноструктур механізму пар-рідина-кристал.

Окремо слід згадати способи, які зазвичай відносять до суто фізичних. На відміну від хімічних та фізико-хімічних методів суто фізичні методи не передбачають утворення нових сполук з прекурсорів у ході хімічних реакцій, хоча нові хімічні зв'язки у разі зростання наноструктур, безумовно, утворюються. Як приклади можна навести молекулярно-променеву епітаксію та різні способи випаровування з подальшим контролем зростання в інертній атмосфері та стабілізацією наночастинок. Проте слід зазначити,

що при зростанні наночастинок, яке відбувається за надінертної атмосфери, можуть відбуватися різні хімічні реакції, що, наприклад, використовується для отримання оксидних наночастинок, які синтезують у присутності кисню.

Крім того, до фізичних методів одержання наноструктур слід зарахувати різні види літографії. Сучасні літографічні технології дозволяють отримувати напівпровідникові транзистори розміром близько 45 нм, і ця сфера дуже швидко розвивається у зв'язку з тенденцією до мінітюаризації елементів електронних схем. На відміну від наведених вище прикладів, літографія є прикладом підходу «згори вниз». Слід зазначити, що зараз підхід «згори донизу» є найбільш надійним для створення елементів пам'яті комп'ютерів та електронних схем, оскільки дозволяє прецизійно контролювати розмір та розташування всіх елементів та створювати з них великі масиви. Використання підходу «знизу-вгору» здається перспективним, оскільки за допомогою процесів самоскладання можна створювати досить великі масиви з однакових елементів, причому розмір цих елементів може бути набагато меншим, ніж межа літографії в даний час. Однак використання самоскладання має щонайменше один недолік – неминучу з точки зору термодинаміки наявність дефектів упаковки елементів.

Іншими прикладами підходу «зверху-вниз» є механічний помел та механохімічний синтез. Помел широко використовується для подрібнення частинок, хоча часто їх кінцевий розмір знаходиться не в нано-(1-100 нм), а в субмікронному (100-1000 нм) діапазоні. Крім того, за допомогою механічної дії можна отримувати нові сполуки, синтез яких за допомогою звичайних хімічних методів дуже ускладнений.

Виділяють такі напрямки застосування функціональних наноматеріалів:

Інженерія (наноелектромеханічні пристрої, молекулярні та наномотори, системи позиціонування на нанорівні та наномашини, методи нанолітографії та молекулярного дизайну).

Електроніка (польові транзистори, нанопроводи, діоди, випрямлячі, елементи молекулярної електроніки, системи з високою щільністю запису інформації).

Оптика (лазери з довжиною хвилі, що перебудовується, люмінесцентні джерела випромінювання, точні оптичні системи, хвилеводи з принципом повного внутрішнього відображення і дифракції світлового випромінювання).

Каталіз (каталізатори на основі наноструктурованих матеріалів для селективного каталізу, молекулярні сита та селективні адсорбенти).

Матеріалознавство (бездефектні наноматеріали, наноматеріали із заданими властивостями, методи самоорганізації наноструктур).

Трибологія (перспективні пари тертя та мастильні матеріали на основі наноструктур та фулеренів).

Медицина (ДНК, РНК та білкові структури, маркери вірусів та антитіл, магнітні рідини для лікування ракових захворювань, системи точної доставки ліків, біосумісні матеріали).

Молекулярний дизайн (маніпуляція окремими атомами та молекулами).

При цьому слід зауважити, що часто між цими напрямками розвиваються межі застосування функціональних наноматеріалів, а найбільш перспективними напрямками вважаються наноелектромеханічні системи, нано- та молекулярна електроніка.

## **1.4. Приклади функціональних наноматеріалів**

### **Вуглецеві наноматеріали**

Вуглець – хімічний елемент з атомним номером 6, атомною масою 12. Унікальна здатність атомів вуглецю з'єднуватися між собою з утворенням міцних довгих ланцюгів і циклів призвела до виникнення величезної кількості різноманітних органічних сполук вуглецю, виникнення життя.

Відкриття фулеренів почалося приблизно з середини 60-х років минулого століття Д. Джонсом. У цей час їм було показано, що впровадження п'ятикутника в гексагональні ґрати графіту призводить до утворення складної викривленої поверхні.

На початку 70-х років минулого століття Є. Осаво було передбачено існування порожнистої високосиметричної молекули C<sub>60</sub> зі структурою у вигляді усіченого ікосаедра.

В даний час поняття «фулерени» застосовується до широкого класу багатоатомних молекул вуглецю та твердих тіл на їх основі. Термін «фулерен» бере свій початок від імені американського архітектора Бакмінстера Фуллера, який застосовував такі структури при конструюванні куполів будівель. З цієї причини молекулу C<sub>60</sub> часто називають бакмінстерфулереном.

1991 року інтерес до вивчення вуглецевих нанотрубок (ВНТ) постійно збільшується, що зумовлено їхньою унікальною будовою, електронною структурою та механічними властивостями. Зазначені особливості визначають застосування ВНТ як елементів наноелектроніки, армуючого наповнювача наноматеріалів та зондів скануючої мікроскопії.

Унікальні властивості нанотрубок визначаються насамперед двома факторами: схожість із графітовим шаром та тубулярністю структури. Різні варіанти згорток графітового шару та зміна його діаметра визначають безліч одержуваних структур нанотрубок та їх функціональних властивостей. Слід зазначити, що у сфері об'єднання різних структур нанотрубок відбувається

зміна типу провідності. За рахунок застосування атомів або кластерів інших елементів можна варіювати властивості фулеренів.

Як ілюстрацію будівлі нанотрубки можна представити лист графіту, який згорнуть в циліндр. При цьому зростання вуглецевої нанотрубки здійснюється зовсім за іншими принципами. Аналогічно графіту атоми вуглецю в нанотрубках пов'язані з трьома сусідніми атомами ковалентними зв'язками, кути між зв'язками дорівнюють  $120^\circ$ , а перпендикулярно до графітової площини розташовуються р<sub>z</sub>-орбіталі, що беруть участь у слабких Ван-дер-Ваальсових взаємодіях. При цьому вуглецеві атоми зв'язуються також за допомогою 3-гібридизації sp орбіталей.

Довжина одностінної вуглецевої нанотрубки може досягати десятки мікронів. При цьому кінці подібних циліндрів закриті фулереноподібною сферою і, отже, мінімальний діаметр одностінної нанотрубки відповідає діаметру фулерену C<sub>60</sub>, який є мінімально можливим фулереном, що існує на кінці нанотрубки. Для таких нанотрубок можливо дві конфігурації - зигзагоподібна та кріслоподібна. При цьому кожній конфігурації відповідає певний вектор згортки графітового шару, діаметр трубки та структура напівсфери, що замикає. Фулерен C<sub>60</sub> є замикаючою півсферою в зигзагоподібній конфігурації, отриманої розрізанням його перпендикулярно до осі 3-го порядку, а в кріслоподібній — перпендикулярно до осі 5-го порядку.

## **Напівпровідникові гетероструктури**

В даний час напівпровідникові гетероструктури є основою численних досліджень фундаментальних фізичних властивостей, а також різноманітних приладових додатків. У цьому досягнення сучасних технологій широко використовуються під час проведення фундаментальних досліджень. Прикладом може служити цілісний квантовий ефект Холла в двовимірному електронному газі, який був сформований МОП-транзисторі в режимі інверсії. З іншого боку, фундаментальні дослідження найчастіше призводять до створення методів та технологій, що мають важливе практичне значення. Так, наприклад, метод селективного легування напівпровідникових гетероструктур спочатку був розроблений у рамках фундаментальних досліджень властивостей двовимірного електронного газу, які згодом призвели до відкриття квантового ефекту Холла. В даний час цей прийом використовується при створенні конструкції всіх сучасних гетероструктурних польових транзисторів. Внаслідок такої плідної взаємодії фізика та технологія напівпровідникових гетероструктур у короткі терміни досягли високого ступеня досконалості та відіграють визначальну роль у розвитку таких важливих сучасних напрямів економіки, як лазерна техніка, НВЧ-техніка, електронна техніка для систем телекомунікацій та зв'язку, обчислювальних систем, світлотехніка.

Основний елемент гетероструктури - гетероперехід, що є контактом двох хімічно різних матеріалів, при якому кристалічні ґрати одного

матеріалу без порушення періодичності переходить у ґрати іншого матеріалу. Утворення такого переходу можливе лише для певних пар матеріалів (гетеропар) з однаковим типом та орієнтацією ґрат та близькими значеннями періодів ґрат. На гетеропереході відбувається стрибкоподібна зміна властивостей матеріалу: ефективної маси, ширини забороненої зони та положення країв зон (валентної зони, зони провідності в напівпровідниках), пружних та фононних характеристик, діелектричної та магнітної проникності, намагніченості (в магнітних гетероструктурах) тощо. З кожною із перерахованих властивостей пов'язані конкретні приладові застосування гетеропереходів гетероструктур.

Гетероструктура може містити один або кілька гетеропереходів. Згідно з прийнятою останнім часом класифікацією об'єкти, одного або декількох розмірів, що знаходяться в діапазоні від 1 до 100 нм, відносяться до наноструктур. Наприклад, типовий приклад наноструктури – два близько розташованих гетеропереходи. Якщо енергія носіїв заряду (край відповідної дозволеної зони) у просторі між гетеропереходами менша, ніж зовні, то така гетероструктура є квантовою ямою, в якій локалізовані носії заряду. Масштаб 100 нм відповідає характерній довжині хвилі електрона в напівпровідникових гетероструктур при низьких температурах. Тому у таких масштабах позначається хвильова природа носіїв заряду, їх опис вимагає використання законів квантової механіки. Зокрема, з обмеженням руху носіїв заряду у бік зростання квантової ями їх енергетичний спектр є квантованим (розмірне квантування). Істотно квантово-механічний характер процесів і явищ є підставою виділення наноструктур в принципово новий клас об'єктів, відмінний від макроскопічних систем та структур. У реальних напівпровідникових гетероструктур широкозонну область поблизу гетеропереходу часто легують. При цьому об'ємний заряд іонізованої домішки створює електричне поле, яке формує вузьку квантову яму в області матеріалу з меншою шириною забороненої зони безпосередньо поблизу площини гетеропереходу. Тому навіть окремо взятий такий гетероперехід також є наноструктурою.

Основною технологією створення напівпровідникових гетероструктур є епітаксія. Перші гетероструктури були отримані методом рідкофазної епітаксії (МРЕ). В даний час найбільш поширені молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) та епітаксія металоорганічних сполук із газової фази. Обидва методи досягли високої досконалості, але якщо перший у цілому вважається більш точним та керованим, то другий забезпечує більш високу продуктивність та низьку собівартість виробів. Істотно, що екологічні параметри МРЕ вищі ніж МПЕ. Тому саме МРЕ найпоширеніші в університетських лабораторіях. Однак вартість самих установок МПЕ при цьому менша, ніж МРЕ.

Серед інших методів створення об'єктів з нанометровими розмірами, що формують спектр сучасних нанотехнологій, епітаксія напівпровідникових гетероструктур займає особливе місце. Сучасний рівень розвитку технології епітаксії гетероструктур дозволяє вирощувати об'єкти, склад і структура яких

формуються з високим – атомним ступенем точності. Це відкриває надзвичайно широкі перспективи для конструювання та створення твердотільних структур із заздальгідь заданими фізичними властивостями. Фактично реалізована можливість формування необхідної для тих чи інших додатків та цілей зонної діаграми та управління симетрією та структурою хвильових функцій та матричних елементів операторів різних фізичних величин та взаємодій.

Напівпровідникова структура є певною межею розділу, в якій присутній напівпровідниковий матеріал. Сюди відносяться: межа розділу між областями дірочної та електронної провідності всередині напівпровідникового кристала (pn-перехід), межа розділу між шарами напівпровідника з різною шириною забороненої зони (гетероперехід), контакт «метал-напівпровідник» (діод Шоттки), структура «метал-діелектрик-напівпровідник» (МДН-структура).

Електронно-діркові переходи та МДН-структури – основа елементної бази інтегральних мікросхем, а гетеропереходи – основа оптоелектронних приладів різного призначення. Багато наноструктур отримані при створенні все більш мініатюрних структур розглянутого вище типу. Зі зменшенням розміру структур було виявлено нові корисні для електроніки фізичні (переважно квантово-механічні) ефекти. Зазвичай їх називають розмірними.

Універсальні схемні властивості яскраво виражені у pn-переходу. Тому розглянемо особливості цієї структури докладніше.

## **Фотонні кристали**

У спектрі власних електромагнітних станів наноматеріалу можуть формуватися заборонені зони за рахунок просторово-періодичної модуляції діелектричної проникності в обсязі наночастинок. Структури, які виявляють зазначений ефект, називаються фотонними кристалами. Утворення фотонної зонної структури обумовлено бреггівським відображенням електромагнітних хвиль на періодичному збуренні профілю діелектричної проникності. Таким чином, аналогічно електронній зонній структурі створюється заборонена фотонна зона, під якою розуміється спектральна область з неможливістю поширення світла у всіх можливих напрямках. При цьому енергетичне положення заборонених зон залежить від періоду модуляції діелектричної проникності, а ширина зони – від розмаїття діелектричної проникності.

Вивчення фотонних кристалів один з напрямків фізики твердого тіла, що інтенсивно розвиваються, а також оптики і матеріалознавства. Фотонні кристали можуть бути використані для виготовлення на їх основі нових оптичних та лазерних приладів та систем. Існування забороненої зони певної області частот дозволяє конструювання пристроїв управління світловим потоком за допомогою фотонних кристалів. Так, за рахунок бреггівського відображення від різних площин світіння із забороненими довжинами хвиль розщеплюється на кілька світлових потоків. Відсутність дозволених станів у забороненій фотонній зоні перешкоджає випромінюванню світла. З огляду на

придушення спонтанного випромінювання структура «фотонний кристал – лазер» матиме високий ККД лазера.

Інтенсивне дослідження останнім часом матеріалів з фотонною забороненою зоною зумовлено їх перспективним застосуванням у пристроях спонтанного випромінювання, оптичних перемикачів і низькопорогових обмежувачів.

Фотонні кристали є найбільш перспективними матеріалами для розробки нових приладів сучасної електроніки, оскільки фотони є найшвидшими носіями інформації. У цьому найближчому часі очікується поява оптичних комп'ютерів, що призведе до істотних змін у технології передачі даних. Фотонні кристали можуть використовуватися при створенні телекомунікаційних систем з низьким коефіцієнтом згасання, низькопорогові лазерні випромінювачі і надшвидких оптичних перемикачів потоків інформації.

Останнім часом інтерес до фотонних кристалів зростає, про що свідчить зростання публікацій і кількість наукових конференцій, що проводяться з даної тематики. Ведуться розробки з виготовлення тривимірних фотонних кристалів, які повинні мати повну фотонну заборонену зону у видимій та ближній ІЧ областях спектру. На жаль, немає жодного методу, здатного забезпечити отримання бездефектних фотонних кристалів з товщиною понад 30 структурних осередків.

В даний час вивчаються фотонні властивості наноконкомпозитів синтетичних опалів та напівпровідників з метою їх перспективного застосування за рахунок їх дешевого та технологічного виробництва.

## **Плівки поверхнево-активних речовин**

Багато хто з нас у дитинстві любив пускати мильні бульбашки, коли мили руки – спостерігати утворення мильної піни на межі води та повітря. Проте мало хто у юному віці знає, які фізико-хімічні процеси лежать в основі формування цих мильних сфер. Стінка звичайного мильного міхура утворена прошарком води, покритою з обох боків тонкою плівкою поверхнево-активних речовин (ПАР), що мають амфіфільні властивості. Молекули ПАР стабілізують межу плівки з повітрям та визначають відмінність механічних властивостей такого розчину від чистої води, збільшуючи питому площу поверхні рідини. Це і є одним із проявів активності ПАР – зміни поверхневого натягу рідин. Цей ефект можна побачити по-іншому. Нанесена на поверхню тефлонової сковорідки крапля води набуває форми кульки, намагаючись зменшити площу контакту з поверхнею. Розтіканню краплі перешкоджають сили поверхневого натягу. Але якщо замість води взяти краплю розчину ПАР, вона швидко розтечеться по поверхні тефлону, утворюючи тонку плівку.

У загальному випадку поверхнево-активні речовини є органічними молекулами, що мають здатність мимоволі збиратися (адсорбуватися) на межі розділу двох фаз, утворюючи мономолекулярну плівку і змінюючи при



цьому поверхневу енергію твердої фази (або поверхневий натяг рідини). Прикладом ПАР, який найбільш часто зустрічається, є солі жирних кислот (наприклад, стеарат натрію), що входять до складу мила. Чим сильніше речовина змінює поверхневий натяг, тим більша його поверхнева активність. Оцінити поверхневу активність з'єднання можна без спеціального обладнання. Найпростіший спосіб – за кількістю піни, що утворюється при перемішуванні, і швидкості її осідання. Іншими словами, чим краще піниться пральний порошок, тим більша кількість або активність ПАР, які він містить,

У концентрованих розчинах молекули ПАР здатні збиратися в агрегати, що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч молекул. Такі утворення називають міцелами, а при великих концентраціях амфифільні ПАР переходять у рідкі кристали.

ПАР активно застосовують у гірничодобувній промисловості для поділу руд. Цей процес, званий флотацією, ґрунтується на засипанні руди в пінний розчин. При цьому одні компоненти руди змочуються і тонуть, інші – не змочуються і відносяться піною, що дозволяє позбутися порожньої породи. У побуті ми найчастіше використовуємо ПАР як миючі засоби. Це мило, пральні порошки, засоби для миття посуду, піни для ванн, гелі для душу та ін. Миюча дія ПАР пояснюється здатністю молекул руйнувати шматочки забруднень і розчиняти їх у воді, утворюючи колоїдні розчини або золі. Більшість ПАР, що входять до складу миючих засобів, у природі не зустрічаються, а синтезуються хімічно. Синтетичні ПАР мають сильну поверхневу активність і велику схильність до адсорбції на різних поверхнях. Ось чому так важливо після їхнього використання ретельно промивати кухонний посуд водою. ПАР широко застосовують і для зміни властивостей високомолекулярних сполук – адсорбуючись на макромолекулах полімеру або біомолекули, ПАР змінюють форму полімерного ланцюжка та впливають на властивості матеріалу.

У нанотехнологіях ПАР зазвичай використовують як будівельні блоки міцел, моношари, які самозбираються, плівки Ленгмюра - Блоджетт, а також як наномодифікатори. Без поверхнево-активних речовин неможливий синтез монодисперсних наночастинок та їх стабілізація у розчинах.

Наночастинки можуть бути отримані також і в рідких середовищах, що виключає їх контакт з повітрям. ПАР покриває наночастинки і перешкоджає їх агрегування. Такі металеві частинки називають пасивованими, оскільки вони вкриті шаром іншої речовини. Слід зазначити, що хімічна природа цього шару істотно впливає на властивості наночастинки. Так, кристалічна структура ізольованої наночастинки може відрізнитись від структури ліганд-стабілізованої наночастинки. Ліганд-стабілізацією називається приєднання неметалічних іонних груп до металевих атомів або іонів. Зміна кристалічної структури наночастинки може позначитися на її властивостях, зокрема – на електронній структурі.

ПАР є унікальним об'єктом колоїдної хімії, являючи собою органічні речовини (синтетичні або природні), які мають обмежену розчинність у воді і здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз, знижуючи міжфазний натяг. Ці

речовини мають дифільну будову: молекула або іон ПАР містить гідрофобну частину та полярну гідрофільну групу тієї чи іншої природи. Гідрофобна частина є вуглеводневим радикалом, що містить від 8 до 18 вуглецевих атомів. Залежно від природи гідрофільної групи ПАР ділять на катіонні, аніонні та неіоногенні (такі ПАР існують у розчині у вигляді молекул).

Специфіка поведінки ПАР у водних розчинах пов'язана з особливостями взаємодії між молекулами води ПАР. Згідно з численними дослідженнями вода при кімнатній температурі є структурованою рідиною, структура якої подібна до структури льоду, але на відміну від льоду вода має лише ближній порядок ( $< 0,8$  нм). При розчиненні ПАР відбувається подальше структурування молекул води навколо вуглеводневих неполярних радикалів ПАР, що призводить до зменшення ентропії системи. Оскільки система прагне максимуму ентропії, то при досягненні певної концентрації, яка називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ), молекули або іони ПАР починають мимовільно утворювати асоціати, які називаються міцелами. Утворення міцел супроводжується вивільненням частини структурованої води, що є термодинамічно вигідним процесом, оскільки він призводить до збільшення ентропії системи.

Утворення міцел фіксується зазвичай за зміною будь-якої фізичної властивості розчину ПАР (наприклад, поверхневого натягу, електропровідності, щільності, в'язкості, світлорозсіювання тощо) залежно від концентрації ПАР.

Величина ККМ залежить від цілого ряду факторів: природи ПАР, довжини та ступеня розгалуження вуглеводневого радикалу, присутності електролітів або інших органічних сполук, рН розчину. Однак основним фактором є співвідношення між гідрофільними та гідрофобними властивостями ПАР. Так, чим довше вуглеводневий радикал і слабша полярна група, тим менша величина ККМ.

При концентраціях ПАР, великих ККМ, можливе утворення кількох типів міцел, що різняться формою: сферичні, циліндричні, гексагонально упаковані, ламінарні. Таким чином, міцели можна розглядати як двовимірні, одновимірні та нульмерні наноб'єкти.

Однією з важливих властивостей міцелярних систем є їхня здатність солюбілізувати – значно збільшувати розчинність вуглеводнів у водних міцелярних розчинах або, відповідно, полярних рідин у зворотних міцелярних системах. В результаті солюбілізації утворюються термодинамічно стійкі рівноважні ізотропні системи, які називаються мікроемульсійними.

## 1.5. Методи дослідження наноматеріалів

### Скануюча електронна мікроскопія

Скануюча електронна мікроскопія (SEM) може використовуватися для вивчення топографії поверхні, структури та фазового складу матеріалів, а також реєстрації катодолюмінесценції.

SEM зображення об'єкта, що досліджується, формується при скануванні його поверхні точно сфокусованим променем електронів. Такий промінь часто називають електронним зондом. Діаметр зонда може становити 5-1000 нм.

При взаємодії електронів із поверхнею досліджуваного матеріалу протікає ряд складних процесів, що призводять до появи випромінювань різної природи. Ці випромінювання можна реєструвати із застосуванням різних детекторів.

Створювані сигнали після реєстрації детекторами підсилюють, а потім використовують для модуляції яскравості зображення. Таким чином, кожній точці на поверхні зразка ставиться у відповідність точка на моніторі комп'ютера. Яскравість зображення точки пропорційна інтенсивності сигналу від відповідної точки на поверхні, що вивчається.

Недоліком методу SEM є можливість дослідження провідних матеріалів. При опроміненні діелектричного зразка електронним пучком поверхня його заряджається негативно. Заряд, що накопичився, починає відштовхувати первинні електрони, і струм первинних електронів, що проникають в зразок, з часом спадає. Для дослідження ізоляторів на їхню поверхню зазвичай напилюють тонку плівку електропровідної речовини.

Електрони пучка, потрапляючи в об'єкт, взаємодіють з атомами та електронами зразка та зазнають розсіювання. Це розсіювання буває двох типів – пружне, коли енергія електрона фактично не змінюється, але напрямок його руху може істотно змінитися, і непружний, коли його енергія зменшується за рахунок передачі її частини атомам і електронам об'єкта, а напрямок руху змінюється незначно.

Пружновідбиті первинні електрони володіють тими ж енергіями, що і первинні електрони, що падають на поверхню тіла. Завдяки цьому не є особливим труднощами виділити із загального потоку вторинних електронів групу пружновідбитих первинних. Складніше – поділ істинно-вторинних та непружновідбитих первинних електронів, тому що ті та інші мають безперервний енергетичний спектр. Зазвичай дещо умовно ототожнюють вторинні електрони, що володіють енергіями, меншими за 50 еВ, з істинно-вторинними, а вторинні електрони, що мають енергії більше 50 еВ, – із відбитими. За такого ототожнення нехтують швидкими істинно-вторинними і повільними непружновідбитими. Зазначений розподіл має сенс при невеликих енергіях первинних електронів (> 100-200 еВ).

За винятком відображення електронів усі інші явища, що виникають при взаємодії пучка електронів із твердою мішенню, викликаються непружним

розсіюванням. Якщо непружне розсіювання відбувається через взаємодію з ядрами атомів, то електрони, що проникають у матеріал, втрачають енергію в кулонівському полі ядра і генерують гальмівне або безперервне рентгенівське випромінювання. Якщо має місце непружне зіткнення між слабозв'язаними зовнішніми електронами атома та електронами падаючого пучка, то електрони пучка втрачають енергію, а слабо зв'язані зовнішні електрони емітуються. Ці електрони зазвичай мають енергію менше або дорівнює 50 eV і називаються вторинними електронами. Якщо вторинні електрони виникають поблизу поверхні та їх енергія більша за енергію поверхневого бар'єру (2–6 eV), то існує велика ймовірність того, що вторинні електрони покинуть поверхню. Однак вторинні електрони сильно поглинаються, якщо вони виникають набагато глибше, ніж 100 Å від поверхні зразка, то ймовірність їхнього виходу із зразка стає надзвичайно малою.

Якщо вторинні електрони рекомбінують з дірками, які створюються в деяких матеріалах у процесі розсіювання електронів, виникають фотони з довжиною хвилі, що лежить у видимій та інфрачервоній областях спектру.

Цю видиму люмінесценцію можна часто спостерігати у растровому електронному мікроскопі та за допомогою оптичного мікроскопа для дослідження діелектриків. При всіх цих непружних зіткненнях процес супроводжується втратою частини або всієї енергії у електронів, що падають.

В результаті непружних зіткнень можуть виникнути численні іонізаційні процеси. Так, наприклад, в результаті непружних зіткнень виникає характеристичне рентгенівське випромінювання. Якщо втрати енергії первинного електронного пучка еквівалентні енергіям зв'язку оболонок K, L або M - EK, EL або EM, то випромінюється електрон і генерується характеристичне рентгенівське випромінювання. Іноді слідом за випромінюванням електрона процес деіонізації може викликати випромінювання іншого електрона, званого ожеелектроном, без емісії рентгенівського кванта.

Експериментально було встановлено, що значення максимальної глибини проникнення R заряду (максимальний пробіг електронів у діелектриці, тобто глибина матеріалу, яку досягає 1% інжекттованих електронів) знаходиться в статичній залежності від енергії електронів, що падають.

Інтенсивність утворення внутрішніх вторинних електронів залежить від енергетичних втрат розсіяних первинних електронів у твердому тілі та енергії збудження вторинного електрона.

У зв'язку з тим, що перенесення енергії відбувається в основному за рахунок непружної взаємодії з вільними електронами та електронами валентної зони, коефіцієнт пропорційності  $\alpha$  дорівнює  $\approx 1$ . Енергія збудження вторинних електронів визначається шириною забороненої зони матеріалу.

При електронному опроміненні відбувається накопичення поглиненої дози.

## Методи дослідження хімічного складу

Методи, якими можна визначати елементний склад матеріалів, поділяються на хімічні та фізичні. Хімічні методи визначення елементного складу речовин засновані на перетворенні аналізованої речовини на нову сполуку, для якої тим чи іншим способом можлива кількісна оцінка. Визначення елементного складу матеріалів фізичним способом ґрунтується на вимірі залежностей «фізична властивість – склад». До них відносяться різні спектральні методи, наприклад, атомно-абсорбційний, рентгеноспектральний, мас-спектральний та інші.

Найчастіше щодо хімічного складу фізичним методом реєструється взаємодія речовини з електромагнітним випромінюванням. При цьому відбувається зміна енергії  $\Delta E$  молекул досліджуваного матеріалу. Якщо  $\Delta E$  позитивно, спостерігається поглинання енергії, інакше – відбувається випромінювання.

Рентгенівські промені ( $\lambda = 10^{-10}$ - $10^{-8}$  м) змінюють енергетичний стан електронів, що знаходяться на внутрішніх оболонках ядра. Рентгеноскопія вивчає взаємодію даних електронів та ядра та дає можливість визначити енергетичні зв'язки електронів як з ядром, так і між собою.

Хімічний склад зразка може бути визначений за допомогою рентгенівських спектрів, що збуджуються при опроміненні зразка електронами високих енергій рентгеноспектральний мікроаналіз.

Схему процесу можна описати наступним чином. Електрони пучка, потрапляючи в об'єкт, взаємодіють з атомами та електронами зразка та зазнають розсіювання. Це розсіювання буває двох типів – пружне та непружне. При непружному розсіюванні енергія електрона зменшується за рахунок передачі частини атомів та електронів об'єкта, а напрямок руху змінюється незначно. Саме з допомогою непружних взаємодій у зразку виникає характеристичне рентгенівське випромінювання. Коли енергія бомбардує об'єкт електронів стає достатньою для виривання електронів із внутрішніх оболонок атома, тобто якщо втрати первинного електронного пучка еквівалентні енергіям зв'язку оболонок K, L або M - EK, EL або EM, то випромінюється електрон і генерується характеристичне рентгенівське випромінювання.

Стан атома з вакансією у внутрішній оболонці нестійкий. Електрон однієї із зовнішніх оболонок може заповнити цю вакансію, і атом у своїй випускає надлишок енергії як фотона характеристичного випромінювання.

Усі переходи на K-оболонку утворюють K-серію, відповідно, на L- та M-оболонки - L- та M-серії.

Англійський фізик Генрі Мозлі в 1913 році встановив закон, названий його ім'ям, що зв'язує частоти ліній рентгенівського спектру з атомним номером елемента, який їх випускає.

Під дією електронного бомбардування зразок може нагріватись.

## **Питання для самоконтролю**

1. Назвіть основні типи функціональних матеріалів.
2. Що таке вуглецеві нанотрубки?
3. Назвіть найбільш стабільну форму фулерену.
4. Які кристали називають фононними?
5. Які структури називають гетероструктурами?
6. Головна особливість гетероструктур.
7. Якими детекторами оснащують електронні мікроскопи, що сканують?
8. Внаслідок чого виникає характеристичне рентгенівське випромінювання?

## Розділ 2. Конструкційні наноматеріали

Основу нанотехнологій складають різні способи одержання наноматеріалів. В даний час йде інтенсивна розробка нових способів з метою отримання унікальних за своїми властивостями матеріалів та створення технологій для їхнього промислового виробництва. Перспективність цього напрямку у розвитку матеріалознавства не викликає сумнівів, однак його практична реалізація пов'язана зі значними труднощами, які можна вирішити.

Прикладом нанотехнології, що широко застосовується в промисловості, може служити термічна обробка сплавів різних класів, що полягає в їх загартуванні та подальшому старінні. Внаслідок застосування даного методу створюється нанокомпозит, міцність якого визначається зонами Гіньє – Престона. Вони є ансамблями атомів у формі нанорозмірних сфер, отриманих при розчиненні елемента в твердому розчині. Скупченнями є когерентні зародки різних фаз, сформованих на останніх стадіях.

Завдання нанотехнології полягає в отриманні матеріалу в об'ємному вигляді наноструктурному стані і зручному для подальшого конструювання на його основі деталей різних конструкцій. Створення наноструктури може здійснюватися конструюванням елементів «знизу» за атомною збіркою або «зверху» за рахунок зменшення розмірів мікрооб'єктів до нанорозмірного рівня.

Теоретично є потенційна можливість формування наноелементів знизу у будь-яких матеріалів. Це пов'язано з тим, що вони у процесі різних перетворень проходять стадію утворення та зростання зародків, що є наноелементами. При цьому різні структурні зміни можуть бути викликані наступними різними процесами кристалізації, загартуванням та старінням матеріалу, а також його конденсацією із газової фази. Ці процеси можуть бути покладені в основу розробки способів та технологій отримання наноелементів. З іншого боку, утворення нанорозмірного матеріалу досягається за рахунок високої швидкості утворення зародків та повільному їх зростанні. При виборі ефективної технології можна керуватися тим, що наноеlementи однакового розміру або що містять однакову кількість атомів, можуть бути отримані різними способами.

Нанотехнології при створенні конструкційних матеріалів повинні забезпечувати створення наноструктурного стану матеріалу, так і отримання його в об'ємному вигляді. Використання матеріалу у виробі визначається набором властивостей, що включає співвідношення між міцністю та пластичністю, в'язкість руйнування та інші різні властивості. В даному випадку до міцності відноситься межа плинності та межа міцності, а до пластичності – відносна рівномірна деформація та повне відносне подовження до руйнування. До конструкційних матеріалів відносять метали, кераміки, полімери та композити. Метали в порівнянні з іншими конструкційними матеріалами мають найкраще відношення міцності до пластичності. Серед основних недоліків конструкційних полімерів та керамік можна виділити низьку пластичність у порівнянні з металами. За питомими

характеристиками механічних властивостей (міцності та пластичності) композиційні матеріали розташовуються між кераміками та полімерами. Ці переваги металевих матеріалів отримані за рахунок наявності більше 90% сталі у складі конструкційних матеріалів.

Слід зазначити, що підвищення механічних властивостей конструкційних матеріалів в останні роки пов'язане зі створенням сплавів нового хімічного та фазового складу, так само формуються нові напрямки, які можуть призвести до підвищення властивостей конструкційних матеріалів за рахунок формування структури на субмікро- або наномасштабі.

В результаті вивчення розділу 2 студенти повинні опанувати результати навчання:

ДРН 1. Знати і розуміти основні поняття та визначення в галузі наноматеріалів та нанотехнологій.

ДРН 3. Знати основні види конструкційних наноматеріалів, їх особливі властивості, методи отримання та дослідження, галузі застосування.

## **2.1. Види конструкційних наноматеріалів**

Зупинимося докладніше на розгляді окремих видів конструкційних матеріалів.

Метали.

Мають найкраще співвідношення між міцністю та пластичністю. Частка сталі у загальному обсязі конструкційних матеріалів перевищує 90%.

Кераміка.

Недоліком є низька пластичність, порівняно з металевими матеріалами.

Композити.

Питомі характеристики міцності та пластичності композиційних матеріалів займають проміжне положення між керамічними та полімерними матеріалами.

Полімери.

Недоліком є низька пластичність, порівняно з металевими матеріалами.

### **Метали**

Корозійностійка аустенітна сталь 12X18H10T при застосуванні методу рівноканального кутового пресування при кімнатній температурі з розміром зерна до 100 нм має межу плинності 1340 МПа, що перевищує в 6 разів межу текучості зазначеної сталі після термообробки. При цьому пластичність зберігається на досить високому для такої міцності 27%.

Низьковуглецеві малолеговані сталі з СМК структурою мають міцність при кімнатній температурі в 2-2,5 рази вище, ніж міцність сталей, що



випускаються серійно. При цьому пластичність та висока в'язкість зберігається. Слід зазначити, що подібні сталі при негативних температурах поєднують одночасно високі властивості міцності і високі показники пластичності і ударної в'язкості. У зв'язку з цим зазначені матеріали можна застосовувати для виробництва деталей машин, що експлуатуються у складних погодних умовах.

При використанні методу ПД отриманий наноструктурний чистий титан володіє більш високими властивостями міцності (1100 МПа) і близькими значеннями пластичності (10%) по відношенню до сплавів Ti-6Al-4V. У порівнянні з крупнозернистим титаном циклічна міцність наноструктурного матеріалу підвищується в області багатоциклової та малоциклової втоми. Оскільки титанові наноматеріали і нікелід титану мають повну біосумісність із живою тканиною людського організму, можливе перспективне їх застосування в медицині.

Низькотемпературна та високошвидкісна надпластичність виникає у матеріалах при зниженні розміру частинок. Високі значення пластичності отримані на субмікроструктурних сплавах із вмістом Mg від 0 до 4,5 % в інтервалі температур 320–500 °C та швидкостей деформації 0,01–0,4 с<sup>-1</sup>. Зносостійкість алюмінієвих сплавів з нанокристалічною структурою значно вища за зносостійкість крупнозернистих сплавів.

Технологія отримання наноструктурних твердих сплавів включає синтез нанопорошків заданого фракційного та фазового складу, пресування та спікання за допомогою різних способів отримання нанопорошків тугоплавких металів, карбідів та нітридів вольфраму, титану, ванадію, танталу та ін.

### **Порошки карбіду вольфрама**

Консолідація порошку здійснюється різними методами спікання під тиском. У літературних даних вказують зростання міцності, твердості та зносостійкості сплаву WC зі зменшенням середнього розміру зерна.

При переході в субмікророзмірну структуру такі параметри, як внутрішнє тертя та міцність різних видів сталі, можна збільшити в 4 рази порівняно з мікроструктурними матеріалами. Для міді внутрішнє тертя збільшується в 3 рази при переході від крупнозернистої до субмікроструктур, що може бути використане для зниження шумів, вібрації, підвищення опору циклічним навантаженням. Високі демпфуючі властивості нанокристалічних матеріалів поєднуються з їх високою міцністю, тоді як інші методи отримання високодемпфуючих матеріалів зазвичай не призводять до їх високої міцності.

## **Кераміка**

Застосування конструкційної кераміки, що деформується, обумовлено наступними характеристиками:

- висока температура експлуатації;
- твердість;
- міцність;
- опір повзучості;
- корозійна стійкість;
- стійкість до зносу та ерозії;
- антифрикційні та фрикційні властивості (тертя та зносостійкість).

Слабким місцем кераміки є низька тріщиностійкість та пластичність. Сильною стороною нанорозмірної кераміки є її підвищена низькотемпературна пластичність. Ця особливість може бути реалізована у промислових процесах екструзії та прокатки керамік. При цьому деформація кераміки при високих швидкостях стає можливою лише у разі зменшення розміру зерен.

Інтерметаліди за своїми характеристиками займають середнє положення між металом і керамікою. Вони мають більш високу пластичність та в'язкість руйнування, ніж кераміка.

У порівнянні з металами інтерметаліди мають більш високу температуру плавлення, модуль Юнга та відношення модуля Юнга до густини.

Серед перспективних матеріалів виділяють інтерметаліди на основі алюмінідів титану за рахунок їх високої жароміцності, жаростійкості та високої питомої міцності для застосування в авіакосмічній промисловості.

## **Композиційні матеріали**

Металополімери – це композиційні матеріали, у полімерній матриці яких розташовуються частинки металу. Серед методів одержання металополімерів виділяють:

- термічне розкладання металовмісних сполук у розчині – розплаві полімеру;
- конденсацію парів металу на полімерну підкладку;
- капсулювання наночастинок політетрафторетиленом;
- електрохімічне осадження металевих наночастинок у полімерах.

На основі металополімерних композитів вже виробляються комерційні продукти (наприклад, електропровідні композиційні матеріали для нагрівальних панелей).

Композиційні алюмінієві матеріали, для зміцнення яких використовуються наночастинки тугоплавких речовин, мають високі антифрикційні властивості і зносостійкість.

Підвищення конструкційної міцності та зносостійкості матеріалів при збереженні достатньої пластичності дозволить:

- збільшити надійність та довговічність інструменту, деталей, машин та конструкцій;
- зменшити витрату металу на виготовлення машин та конструкцій;
- збільшити корисну вантажопідйомність різних видів транспорту;
- збільшити швидкість руху машин;
- зменшити витрату палива та забруднення навколишнього середовища.

## **2.2. Методи одержання конструкційних наноматеріалів**

Широкий інтерес до об'ємних наноматеріалів пов'язаний із суттєвою відмінністю їх конструкційних та функціональних властивостей у порівнянні з крупнозернистими аналогами. Для отримання наноматеріалів конструкційного призначення використовують різні методи, які можна поділити на чотири групи:

- компактування нанопорошків чи порошкова металургія;
- кристалізація з аморфної фази;
- інтенсивна пластична деформація;
- методи нанесення наноструктурних покриттів

Розмір зерен, морфологія та текстура можуть змінюватись в залежності від відповідних технологічних параметрів процесу одержання наноматеріалів. Об'ємна частка меж розділу істотно впливає на фізичні, хімічні та механічні властивості наноматеріалів при зменшенні розміру зерен. Об'ємна частка дефектів значно зростає при матеріалах розміром зерен менше 10 нм. Особливості структури нанокристалічних матеріалів (розмір зерен, значна частка меж розділу та їх стан, пористість та інші дефекти структури) визначаються методами отримання та істотно впливають на їх властивості. Зниження розміру зерна призводить до зростання міцності за збереження пластичності. При цьому може також проявлятися ефект низькотемпературної та високошвидкісної надпластичності.

Розглянемо кожен спосіб отримання конструкційних наноматеріалів докладніше.

### **Компактування нанопорошків**

Спосіб є найбільш універсальним для створення нанокристалічної структури різноманітних матеріалах.

Він включає операції:

- одержання нанопорошків;
- пресування заготовок;
- спікання.

Завдання першої стадії полягає у створенні матеріалу в наноструктурному стані, а наступних – у збереженні даного стану при переході до кінцевого об'ємного матеріалу.

Методи порошкової металургії широко використовуються для одержання нанопорошків та об'ємних наноматеріалів. З цією метою застосовуються нанопорошки з розміром до 100 нм або порошки з нанокристалічною структурою, одержані методом механічного легування, або аморфні порошки, створені при контрольованій кристалізації. До теперішнього часу розроблені різні способи одержання нанопорошків, для яких існує загальний принцип, що полягає у поєднанні високої швидкості утворення центрів зародження частинок за малої швидкості їх зростання. Метод отримання частинок насамперед визначає структуру і властивості частинок, що формуються, а також їх розподіл за розмірами. При отриманні нанопорошків важливим є контроль управління параметрами процесу, що визначаються вузьким розподілом частинок за розмірами, хімічним і фазовим складом.

Для виготовлення нанопорошків всіх можливих класів неможливе застосування будь-якого методу. При отриманні нанопорошків тугоплавких матеріалів найкращим методом є плазмохімічний синтез, тоді як метод випаровування/конденсації використовується для виготовлення нанопорошків чистих металів. На жаль, в даний час вартість отримання нанопорошків є досить високою, що негативно впливає на масове застосування нанопорошків у промисловості. Для цього необхідна розробка методів із низькою собівартістю виробництва.

Існуючі методи подрібнення можуть бути класифіковані на групи залежно від механізмів, що лежать у їх основі. Одним з методів «зверху-вниз» є механічне подрібнення, засноване на дробленні та стиранні матеріалів або диспергуванні розплавів. Подрібнення виконують у різних млинах: кульових, вібраційних, планетарних, струменевих і т. д. При переході від існуючих технологій одержання порошків до нанотехнологій виникає комплекс труднощів. Одна з них полягає у забезпеченні високого ступеня подрібнення. Ступінь подрібнення матеріалу визначається його властивостями та режимами, при яких проводиться зменшення розміру структурних елементів. Середні розміри частинок нанопорошків, одержуваних механічним подрібненням, становлять від 2 до 200 нм.

Механічний помел у ряді випадків не призводить до створення порошків із вузьким розподілом частинок за розмірами. У зв'язку з цим виникає додаткове завдання щодо поділу отриманих частинок на різні фракції. Незалежно від способу отримання нанопорошків, можна відзначити властиві

їм загальні особливості. Перша пов'язана з високою питомою поверхнею частинок у порошку, а друга – з їх прагненням до агрегування. Висока щільність після пресування та спікання зазначених об'єднань не досягається через їх високу міцність і пористість. При цьому дуже розвинена поверхня нанопорошків призводить до адсорбції домішок. Дрібніші частинки порошку створюють велику адсорбцію газів. При взаємодії нанопорошків з атмосферою можливе їх самозаймання, тобто вони стають небезпечними у процесі виготовлення та зберігання. До таких порошоків відносяться порошки заліза, кобальту, алюмінію, цирконію, титану, деякі інші. У зв'язку з цим при створенні нанопорошків металів та сплавів, за винятком карбідів та оксидів, необхідно забезпечити захист частинок від окислення, наприклад, за допомогою використання спеціальної атмосфери. З іншого боку, для захисту від окиснення можна покривати частинки захисною плівкою з подальшим видаленням під час нагрівання компактів при відпалі.

Поряд із процесами механічного помелу виділяють процеси газового та відцентрового диспергування розплаву металу для отримання нанопорошків. Дисперсність порошку залежатиме від в'язкості, поверхневого натягу розплаву та енергії газового потоку. Одержання порошоків високої хімічної чистоти є найважливішою перевагою методу диспергування розплаву, порівняно з методами механічного подрібнення.

Найпоширеніший спосіб відцентрового диспергування розплаву матеріалу – злив струменя розплаву на поверхню, що обертається. Під дією відцентрових сил розплавлений метал переміщається до периферії диска або тигля та розпорошується. Однією з важливих відмінних рис отримання порошку відцентровим диспергуванням розплаву на відміну від його розпилення газом є можливість запобігання окислення матеріалу шляхом використання високого вакууму.

З порошоків можливе одержання об'ємних наноматеріалів. Для цього застосовуються методи пресування при кімнатній температурі з подальшим спіканням та спікання під тиском.

Широкі технологічні можливості при отриманні високощільних та пористих матеріалів забезпечуються за рахунок різноманітності методів консолідації, що застосовуються у порошковій металургії. На ущільнення дисперсних порошоків істотно впливають середній розмір частинок, вміст домішок, стан поверхні, форма частинок і спосіб пресування. Для пресування нанопорошків найбільш поширене одновісне пресування:

- статичне пресування (у прес-формах, штампування);
- динамічне пресування (магнітоімпульсне та вибухове);
- вібраційне (ультразвукове) пресування;
- всебічне ізостатичне пресування (гідростатичне, газостатичне, квазігідростатичне).

Для досягнення заданої щільності компакт-дисків необхідно збільшувати тиск пресування при зниженні розміру частинок. При малих

розмірах зерен, коли частинки є бездислокаційними, значно зростає тиск, необхідний для їх деформування. Зазначається, що діаметр бездислокаційних частинок заліза та нікелю дорівнює, відповідно, 23 та 140 нм.

Зі зменшенням розміру частинок температура спікання порошків значно зменшується. Спікання нанопорошків без тиску за порівняно низьких температур не дозволяє отримати матеріал з малим розміром зерна без пор. Застосування високих температур при спіканні призводить до збільшення щільності зразків та зростання розміру зерна. За високих температур щільність зразків і розмір зерна зростають.

Застосування мікрохвильового нагріву з високою швидкістю дозволяє збільшити усадку та зменшити розмір зерна при отриманні кераміки.

Виділяють методи спікання без тиску:

- контрольоване спікання (нагрів);
- контрольоване ізотермічне спікання (дозволяє досягати відсутність пор при розмірі зерна близько 400 нм);
- контрольоване двоступінчасте спікання (відсутність пор досягається при розмірі зерна близько 100 нм).

Одним із найперспективніших методів отримання безпористих наноструктур є метод контрольованого спікання. Наприклад, для створення непористого оксиду ітрію із зерном до 400 нм необхідно використовувати контрольоване ізотермічне спікання. Контрольоване двоступінчасте спікання з попереднім нагріванням до температур 1250–1310 °С та подальшим спіканням за температури 1150 °С дозволяє створити безпористий наноматеріал з розміром зерна до 100 нм.

Режими спікання під тиском:

- гаряче пресування;
- гаряче ізостатичне пресування;
- гаряча екструзія;
- швидке всебічне компактування (ізостатична ковка);
- вибух.

Винахід технології гарячого одновісного пресування привів до застосування, при ущільненні порошків, методу тиску. Розробка методів гарячого ізостатичного пресування (ГІП) та гарячої екструзії сприяла виготовленню з порошків матеріалів та виробів із новими властивостями. Зазначені процеси отримання безпористих мікроструктур при знижених температурах з малими концентраціями добавок активаторів спікання докладно описані в літературних джерелах. Методи консолідації

класифікуються за величиною, тривалістю та видом напруженого стану, що зумовлює спосіб застосування тиску.

Швидке всебічне компактування (ШВК) – процес квазіізостатичної консолідації, що використовується для ущільнення порошків. Даний метод передбачає застосування кувального пресу та закритої прес-форми для застосування тиску. Конструкція із прес-формою попередньо нагрівається.

Процеси ізостатичного кування можна розділити так:

- вид середовища, що передає тиск, та вид напруженого стану;
- спосіб нагрівання, завантаження, середовище та вид виробів;
- метод застосування тиску на середовище;
- метод передачі тиску від середовища до виробу.

Для реалізації ГП необхідно застосовувати складні прилади, де особливістю методу є застосування кувального пресу, пуансону та прес-форми для передачі тиску. Як середовище для передачі тиску необхідно використовувати суміш скляної крихти, синтезованої з вогнетривкого порошку. Дана суміш частинок у керамічній матриці має тиксотропну поведінку при температурі спікання. У цьому необхідною умовою реалізації методу ШВК є зміна середовища під тиском.

Найбільш перспективним способом отримання об'ємних наноматеріалів є спікання під тиском нанопорошків. З метою створення наноматеріалів на основі металів попередньо виготовляється компакт із низькою щільністю (30–40 %), після здійснюється спікання при температурі відновлення оксидів протягом їх повного відновлення та на заключному етапі зразок додатково пресується для досягнення теоретичної щільності.

Для отримання масивних виробів, які є компактними з гомогенною зернистою структурою добре проявляють себе методи гарячого ізостатичного пресування і газової екструзії (ГЕ), що застосовуються для створення масивних компактів з гомогенною зернистою структурою. Метод гарячого ізостатичного пресування призводить до високої питомої поверхні нанопорошків за рахунок їхньої високої газової насиченості.

Метод ГЕ дозволяє компактувати порошки при малій тривалості спікання та досить високих тисках. У цьому методі на першому етапі створюються компакти гидростатическим методом при кімнатній температурі, потім застосовується їх попередня термічна обробка в середовищі водню при низькій температурі, але в заключному етапі використовується екструдкування при підвищеній температурі. Розвиваються також методи плазмоактивованого спікання під тиском.

## **Кристалізація аморфних сплавів**

Методи кристалізації аморфних сплавів:

- загартування з розплавів;

- обробка у кульових млинах з подальшим компактуванням;
- інтенсивна пластична деформація;
- легування різними елементами (С, Р, В, Zr);
- створення умов взаємодії двох чи кількох фаз (склоутворювачі).

Іншим способом одержання об'ємних нанокристалічних матеріалів є кристалізація об'ємних аморфних сплавів (ОАС). Цей метод складається з двох етапів: створення ОАС та її наступна кристалізація. Перший вирішується за рахунок використання загартування з розплаву, подрібнення у кульових млинах, компактування та інтенсивної пластичної деформації. У цьому особливе значення для аморфізації має елементний склад сплаву, що формується. Традиційним способом отримання аморфних металів є легування елементами. Інший шлях пов'язаний із взаємодією двох або декількох фаз та легуванням цих фаз, що обумовлено зниженням температури плавлення матеріалу та неможливістю створення первинних кристалів при затвердінні сплаву. Для ОАС на основі цирконію та заліза у разі використання методів загартування з розплаву та обробки в кульовому млині була показана ефективність цього підходу.

Найбільш поширеним та вивченим способом отримання ОАС є загартування з розплаву. Варіювання елементного складу призводить до аморфізації і, відповідно, зміни товщини створюваного матеріалу. Максимальні розміри ОАС на основі цирконію отримують при загартуванні з розплаву. При цьому аморфні сплави з цирконію мають невисоку міцність, а орієнтовані утворення оксидів, включень і плівок, також можуть взаємодіяти з самим тиглем.

Створення ОАС цирконію можливе лише при застосуванні високочистих вихідних матеріалів, а також таких методів, як левітаційна та дугова вакуумна плавка.

## **Інтенсивна пластична деформація**

Для отримання зерен субмікроструктурного та нанокристалічного рівня необхідно поєднання двох факторів, що протікають при температурах не вище температури перебігу процесу повернення:

- висока інтенсивність;
- суттєва немонотонність деформації.

Метод полягає в деформуванні з великими ступенями деформації без зміни зовнішніх розмірів заготовки, що дозволяє отримувати об'ємні нанокристалічні метали і сплави. Існує кілька видів інтенсивної пластичної деформації:

- кручення під гідростатичним тиском;
- рівноканальне кутове пресування;



- мультиосьова деформація;
- знакозмінний вигин;
- аккумуляована прокатка;
- гвинтове пресування.

Однією з актуальних наукових та технічних задач є створення субмікро- або нанокристалічної структури в металах за їх інтенсивної пластичної деформації (ІПД).

У конструкційних металевих матеріалах формування наноструктур визначається різними видами ІПД. Найпоширенішими методами є:

- рівноканальне кутове пресування;
- деформація тонких пластин на ковадлах Бріджмена за схемою «стиснення + кручення»;
- поздовжньо-поперечна прокатка;
- всебічне кування;
- ультразвукова ударна обробка поверхневих шарів.

Слід зазначити, що нині немає чіткого розуміння механізму подрібнення структури металевих матеріалів за її ІПД. У зв'язку з цим процес створення структурно-однорідної та термічно стабільної субмікро (нано-) кристалічної структури в об'ємних конструкційних матеріалах з точки зору управління стає досить складним завданням.

Трансляційні пластичні зрушення сприяють зростанню щільності деформаційних дефектів і забезпечують подрібнення структури рівноважного кристала. Процес зміни структури зі зменшенням розміру структурних елементів є термодинамічним при нерівноважному стані матеріалу. Розпад кристалічної структури, що здійснюється в локальних зонах гідростатичного розтягу при розмірах молярних обсягів, є нерівноважним.

ІПД проводиться за принципом «стиснення-поворот», що має забезпечувати створення нано- або субмікрокристалічної структури. Подібна схема ґрунтується на подрібненні структури металів методами ІПД. Розпад кристалічної структури відбувається у локальних зонах гідростатичного розтягування, тому важливим стає його масштаб. Чим він менший, тим краще подрібнюється кристалічна структура.

Зменшення розміру зерен до наномасштабу можливе за рахунок великих деформацій полікристалічних матеріалів, які можливі при застосуванні різних методів.

Широко використовуваними способами ІПД є деформація крученням з одночасним впливом зусилля, що стискає, і рівноканальне кутове пресування. Дроблення зерен до нанорозмірів відбувається за рахунок багаторазової послідовної ІПД у різних напрямках. Дані способи забезпечують отримання наноматеріалів з високою щільністю та розмірами нанoeлементів до 100 нм. Для отримання об'ємних виробів найбільш

перспективним є спосіб рівноканального кутового пресування. Він здійснюється продавлюванням металевої заготовки через канал, що змінює свій напрямок під деяким кутом. Найбільш доцільним вважається використання кута, близького до 90, при якому забезпечується найбільший рівень інтенсивності деформації та формується однорідна структура. Даним способом одержують циліндричні заготовки діаметром до 60 мм та довжиною до 200 мм. Перевагою даного методу є відсутність необхідності у захисній атмосфері порівняно з компактуванням порошків, а також отримання матеріалів із високою міцністю та пластичністю. Дана особливість проявляється також у сталей, що виготовляються способами термомеханічної обробки (ТМО), при поєднанні пластичної деформації та загартування. В даний момент виділяють два способи ТМО – низько- і високотемпературну обробку, при яких матеріал піддається послідовно пластичній деформації, загартування та відпустки для залишкових напруг. ППД здійснюється при температурі або вище або нижче температури рекристалізації, що призводить до зростання міцності до 20% і підвищення в'язкості і пластичності до 2 разів. Зміна властивостей матеріалу спричинена формуванням дрібнодисперсної структури. Наприклад, деформація утворює в аустеніті дислокації за рахунок процесу полігонізації, а наступний етап загартування призводить до подрібнення структури до наноструктурного стану за рахунок створення дрібнодисперсного мартенситу. При цьому одночасна ППД із загартуванням може призвести до істотного поліпшення властивостей одержуваного матеріалу.

Для отримання багатошарових наноматеріалів вивчаються можливості використання методу ППД із додатковим застосуванням гарячої прокатки листів із різних матеріалів. Листи між прокатками розрізаються на дві рівні частини та укладаються один на одного. Повторення зазначених операцій забезпечує створення матеріалу з шарами товщиною на нанометровому діапазоні. У цьому необхідно контролювати дифузію між листами, які мають окислятися.

На даний момент для подрібнення матеріалів розроблено різні методи. При цьому слід зауважити, що звичайні методи термомеханічної обробки металів сприяють переходу в крупнозернисту будову за рахунок застосування високої температури обробки, що забезпечує зростання зерен. Показано, що в основному дія лише двох факторів призводить до одержання як зерен субмікроструктурного, так і нанокристалічного розміру. До цих факторів відноситься висока інтенсивність та суттєва немонотонність деформації, яка застосовується при температурах процесу неповернення. Для першого процесу характерна необхідність формування дислокацій та еволюція дислокаційної структури, а для другого – активізація нових систем ковзання решіткових дислокацій з їх одночасною взаємодією з малокутовими межами фрагментів, що утворюються. Дані процеси призводять до їх перебудови у висококутові межі загального типу, при цьому виникає потреба у підвищеному гідростатичному тиску, який є важливим для запобігання утворенню тріщин і пор.

Послідовне деформування з великими ступенями деформації без зміни зовнішніх розмірів заготівлі називається методом інтенсивної пластичної деформації (ІПД).

Даний метод дозволяє виготовляти об'ємні нанокристалічні метали та сплави з відсутністю пор. Існують методи, що дозволяють деформувати заготівлю без зміни розмірів та форми, а також забезпечують досягнення необхідних високих ступенів деформації при створенні високої густини дефектів, необхідної для подрібнення зерен. Серед таких методів можна відзначити кручення під гідростатичним тиском, рівноканальне кутове пресування, мультиосьову деформацію, знакозмінний вигин, прокатку, що акумулюється, і гвинтове пресування.

Кордони зерен, створені у подібних матеріалах, мають ширину близько 1-2 міжатомних відстаней. При цьому дані межі характеризуються високим вмістом різних дефектів у нерівноважному стані: сходинок, уступів, фасеток. До характеристик нерівноважних кордонів можна віднести високу щільність зернограничних дислокацій, надмірну енергію, створену в результаті деформації, наявність пружних далекодійних полів напруг. Істотні спотворення кристалічних ґрат формуються за рахунок впливу зазначених вище напруг.

При застосуванні ІПД у структурі формуються частинки у наномасштабному інтервалі, мала щільність вільних дислокацій та великокутові межі зерен. При цьому межі зерен перебувають у нерівноважному стані. Наявність великої частки висококутових меж розділу є важливим чинником досягнення високих властивостей наноматеріалів.

## **Нанопокриття, що отримують осадженням матеріалу на поверхню**

Методи формування наноструктурних покриттів:

- бомбардування високоенергетичними пучками іонів та іонних комплексів;
- опромінення імпульсними лазерними та електронними пучками;
- змішування хімічних елементів;
- поверхнева ударна та фінішна обробка потужним ультразвуком;
- електроімпульсна обробка;
- комплексна сукупність методів

Методи нанесення наноструктурних покриттів:

- катодне іонне розпилення;
- магнетронне напилення;
- дугове напилення;
- фізичне осадження із газової фази (PVD);
- хімічне осадження із газової фази (CVD);
- електролітичне осадження.

Покриття, створені подібними методами, мають високу щільність, механічну та адгезійну міцність і при цьому мають у своєму складі структурні елементи в нанорозмірному діапазоні. Формування наноструктурного покриття залежить від структури підкладки, хімічного складу покриттів та режимів їх одержання. Осадження матеріалу може проводитися з пари, плазми та розчинів. Для створення складних хімічних сполук необхідно застосовувати інертні чи реактивні середовища. Одним з найбільш поширених методів одержання покриттів є магнетронне розпилення з використанням плазми, яке дозволяє отримувати якісні покриття металів та різні сплави. Слід зазначити, що гальванічні методи можуть застосовуватися з метою створення наноструктурованих покриттів.

Область застосування технологій створення наноструктурних шарів та покриттів постійно розвивається, що призводить до формування широкого класу деталей машин та інструментів, які можуть бути створені з матеріалів різної форми та розмірів. Даний факт забезпечує велику кількість різних методів одержання наноструктур у поверхневих шарах та сприяє розробці різноманітних технологічних установок, необхідних для реалізації даних процесів у галузі машинобудування. З метою створення наноструктур у приповерхневому шарі матеріалів застосовують різні висококонцентровані енергетичні потоки. Серед таких видів впливу можна виділити такі: бомбардування пучками іонів та іонних комплексів високих енергій, опромінення імпульсними лазерними та електронними пучками, поверхнева ударна та фінішна обробка потужним ультразвуком,

Тверді сплави використовуються як зносостійке покриття деталей машин та інструментів. Крім того, такими матеріалами можуть бути нанокompозитні матеріали, отримані методами хімічного осадження з газової фази, звані CVD (chemical vapor deposition) методами. За допомогою цих методів за рахунок виготовлення покриттів на основі карбідів, нітридів і карбонітридів металів IV-VI груп періодичної системи елементів можна істотно збільшувати стійкість виробів. Використання цих методів пов'язане з протіканням у реакторі хімічної реакції розкладання солей металів, що проводиться за високих температур близько 1000–1100 °С. При цьому описувані методи можуть застосовуватися лише для нанесення покриттів на твердосплавні матеріали.

Методи, за яких випаровані або розпорошені частинки матеріалу осаджуються на підкладку внаслідок впливу таких фізичних факторів, як, наприклад, опромінення іонними та плазмовими потоками, накладання електричних та магнітних полів та інших, отримали назву PVD-методи. У машинобудуванні найбільш широко застосовуються магнетронний та вакуумно-дуговий методи нанесення PVD-покриттів.

Магнетронний метод є одним з видів методу катодного розпилення, де формування шару плазми здійснюється біля поверхні катода, що розпилюється, за рахунок схрещених магнітного і електричного полів. Щільність іонного струму на катод та швидкість іонного розпилення в процесі розпилення підвищується. Таким чином, виходить можливість

одночасного зменшення тиску робочого газу і підвищення якості покриттів, що наносяться. З метою створення різних сполук в інертний газ додають різні реакційні гази (азот, метан та ін.). Магнетронний метод застосовується для нанесення різних покриттів чистих металів, так і їх сполук, включаючи нанорозмірні покриття. Більшу частину частинок, що отримуються у процесі розпилення, представляють нейтральні атоми. Труднощі управління процесом пов'язані з вузьким діапазоном тисків при осадженні покриттів. Адгезія даних покриттів є неоптимальною, оскільки як бомбардуючі іони, що використовуються для очищення підкладки, є речовинами атмосфери, а не матеріалом підкладки. У зв'язку з цим подальше осадження речовини на підкладку відбуватиметься при зниженому дифузійному зв'язку речовини з підкладкою.

При вакуумно-дуговому методі формуються потоки високоіонізованої плазми, утвореної внаслідок випаровування матеріалу. Очищення поверхні відбувається за рахунок розпилення іонів матеріалу, що випаровується при подачі на підкладку високого негативного потенціалу. Наступне нанесення покриттів призводить до взаємної дифузії атомів матеріалу через підкладку, що призводить до утворення дифузійного шару завтовшки 1,5-2,5 мкм. Внаслідок короткочасного (5-7 хв) нагріву до 850 °С товщина цього шару подвоюється, що призводить до більш високої адгезії покриттів до підкладки порівняно з магнетронним методом. Під час накачування реакційних газів у вакуумну камеру формуються нові сполуки з металами з покращеними фізико-механічними властивостями. Вакуумно-дуговий метод на відміну від магнетронного має в плазмових потоках наявність дисперсних крапель металу, що випаровується розмірами 0,1-40 мкм, при цьому відносна кількість крапель зростає при зниженні їх розміру, що є істотним недоліком даного методу. Зазначена особливість призводить до порушення рівномірності структури покриттів за рахунок появи дефектів, меж та пор. При цьому крапельна фракція у вакуумно-дугових покриттях забезпечує низьку зносостійкість та твердість покриттів, що сприяє опору ерозії та корозії.

З метою об'єднання переваг зазначених вище методів було створено метод нанесення покриттів, що полягає у застосуванні вакуумно-дугового методу для очищення підкладок та магнетронного для осадження покриттів. Цей режим сприяє одночасно в циклічному процесі виконанню очищення поверхні виробів та нанесенню покриттів.

Метод PVD або «фізичне осадження з газової фази» може використовувати такі способи нанесення покриттів: випаровування, розпилення та іонне осадження. Спочатку зазначений метод використовувався тільки для нанесення чистих металів за рахунок перенесення їх у газоподібному стані у вакуумі без застосування хімічних реакцій. Розвиток зазначеної технології забезпечило гнучкість процесу та можливість нанесення набору неорганічних матеріалів: металів, сплавів, різних їх сполук та сумішей. У вакуумній камері розміщується випарник і підкладка, на яку осаджується матеріал. За рахунок варіювання середовища в

камері, в тому числі наявності різних газів, при створенні матеріалу, що напильється, існує велика кількість способів нанесення покриттів. Подібні методи дозволяють створювати широкий спектр різних властивостей матеріалів покриттів,

Процес осадження покриття складається з наступних етапів.

Підготовка матеріалу, що осаджується:

- а) перехід від матеріалу в конденсованому стані (у твердій або рідкій фазі) до матеріалу у паровій фазі;
- б) проведення реакції між компонентами при осадженні з'єднань, які можуть бути як у вигляді газу, так і у вигляді пари.

Перенесення пари від джерела до підкладки.

Конденсація парів (і газів) на підкладці, що призводить до формування та зростання покриття.

Зазначені стадії при нанесенні покриття методом PVD можуть контролюватись незалежно від інших. Цей факт є основною перевагою даного методу перед методом хімічного осадження з парової фази CVD. При цьому метод PVD має високу гнучкість, що дозволяє наносити різні метали, сплави та з'єднання. Слід зазначити, що обидва методи дозволяють контролювати чистоту і структуру матеріалу, а також адгезію покриття. До переваги вакуумного випаровування в порівнянні з вакуумним розпиленням можна віднести більш високу швидкість процесу, проте швидкість осадження при цьому контролювати набагато складніше.

Для нанесення покриттів на інструменти застосовують методи PVD і CVD. При цьому метод PVD забезпечує погану морфологію і адгезію в зносостійких покриттях. Напуск у камеру невеликої кількості молекулярного азоту покращує зчеплення півки з підкладкою так само, як використання тонкого підшару Ti або випаровування в атмосфері  $C_2H_4+N_2$ . Метод PVD успішно застосовують для нанесення півки TiN на інструмент із швидкорізальної сталі при температурах нижче 500 °C, тоді як для хімічного осадження з газової фази потрібна температура 1000 °C.

Метод безперервного PVD процесу забезпечує завантаження та вивантаження зразків через спеціальні вакуумні шлюзи. Ця технологія забезпечує осадження матеріалу покриття на внутрішню поверхню всієї вакуумної системи. З цієї причини необхідне очищення системи та відновлення матеріалу для створення покриття.

З метою підвищення адгезії та структури поверхні використовують обробку підкладки за допомогою плазми. Бомбардування високоенергетичними іонами (більше 100 eV) при напильненні шарів призводить до створення наноструктурних покриттів із новими

властивостями. Подібні механічні та оптичні властивості демонструють вуглецеві покриття з алмазоподібною структурою.

Серед параметрів, які необхідно контролювати для створення якісних покриттів методом розпилення та іншими методами з використанням процесу PVD, виділяють вакуум у початковий момент часу, відстань між джерелом парів та підкладкою, чистоту газу, тиск газу та швидкість натікання, електричну напругу та струм, температуру та потенціал зміщення на підкладці, швидкість осадження та ін. Методи розпилення для осадження покриттів передбачають широкий клас методів, до яких можна віднести планарне діодне та тріодне розпилення, високочастотне та іонне розпилення. В даний час магнетронний метод є найуніверсальнішим і найчастіше застосовуваним методом для створення наноструктурних покриттів.

У порівнянні з методами електрохімічного осадження, CVD та плазмового напылення метод PVD має такі переваги:

1. Виняткове розмаїття складів осаджуваного матеріалу. Можливе нанесення практично будь-якого металу, сплавів, тугоплавких або інтерметалідних сполук, деякі типи полімерів та їх сумішей.
2. Можливість зміни температури підкладки у широкому діапазоні.
3. Можливість нанесення покриття, що не призводить до викривлення форми виробу, при високій швидкості осадження.
4. Висока чистота матеріалу, що наноситься.
5. Висока адгезія покриття до підкладки.
6. Висока якість одержуваної поверхні без використання додаткової обробки.

Конструкційні матеріали виготовляють здебільшого трьома методами: порошкова металургія, кристалізація з аморфного стану та інтенсивна пластична деформація. При цьому зазначені методи визначають основні особливості структури одержуваних наноматеріалів: розмір зерен, частку меж розділу, пористість, наявність дефектів, які також впливають на їх властивості, що формуються. При цьому конструкційні наноматеріали повинні мати наступні високі експлуатаційні властивості:

- міцність при досить високому рівні пластичності;
- твердість;
- зносостійкість;
- низькотемпературна та високошвидкісна надпластичність;
- підвищений опір малоциклової та багатоциклової втоми;
- високодемпфуючі властивості.

Таким чином, при зростанні низькотемпературної пластичності інтерметалідів та керамічних матеріалів підвищується можливість їх обробки та створення нових конструкційних матеріалів. Ця особливість дозволяє створювати нові пристрої, конструкції і прилади, які неможливо сконструювати за рахунок існуючих матеріалів. Підвищення механічних

властивостей, серед яких можна виділити підвищення конструкційної міцності та зносостійкості матеріалів за збереження достатньої пластичності, призводить до:

- збільшення надійності та довговічності інструменту, деталей, машин та конструкцій;
- зменшення витрати матеріалу на виготовлення машин та конструкцій;
- збільшення корисної вантажопідйомності різних видів транспорту;
- збільшення швидкості руху машин;
- зменшення витрати палива та забруднення навколишнього середовища.

Виготовлення нових нанорозмірних матеріалів, покриттів, зміцнювальних шарів може сприяти оптимізації конструкцій, що призведе до підвищення їх надійності, збереження енергії та ресурсів, поліпшення трибологічних, протизносних та міцнісних властивостей виробів, що розробляються. Одержання наноматеріалів із покращеними фізико-механічними властивостями має важливе значення для виробів космічної, електротехнічної та медичної техніки.

З метою дослідження топографії поверхні зразка методом растрової електронної мікроскопії в даний час застосовується напилення різних тонких електропровідних металевих плівок. Такі покриття перешкоджають зарядженню, зменшуючи термічне пошкодження і збільшуючи вторинну електронну емісію. Особливу складність для дослідження представляють діелектричні матеріали.

Коли електронний зонд потрапляє на діелектрик, на його поверхні через відсутність стікання заряду на землю накопичуються поглинені електрони. Поверхня заряджається негативно. Заряд, що накопичився, починає відштовхувати первинні електрони, що призводить до відхилення первинного пучка і спотворень зображення при подальшому скануванні.

Існує кілька способів, за допомогою яких можна усунути цей ефект:

- нанесення провідного покриття;
- робота при низькій прискорювальній напрузі;
- робота у режимі низького вакууму;
- використання методики одноразової експозиції.

Найбільш широке застосування отримала методика нанесення провідного покриття, де термічним випаром у вакуумі або катодним розпорощенням на поверхню зразка наноситься тонка провідна металева або вуглецева плівка товщиною 10-100 нм (100-1000 Å). Шар провідного покриття має бути суцільним для забезпечення гарного з'єднання із землею.



## Металеве покриття

Металева плівка на зразку, отримана шляхом випарювання, забезпечує перегляд топографії поверхні з високою роздільною здатністю на електронному мікроскопі, що просвічує, або растровому електронному мікроскопі. Ця методика є особливо корисною для аналізу біологічних зразків. Металеве джерело (як правило, провід, наприклад, із платини або золота) нагрівається та випаровується на нитці (вольфрам). Для випаровування вниз джерела зазвичай виготовляються як дріт і перебувають безпосередньо на нитці. Для випаровування вгору джерела розміщуються в «човні» (молібден або вольфрам).

## Вуглецеве покриття

Завдяки механічній міцності, хорошій електропровідності та низькому фоновому сигналу вуглецеві плівки, як правило, використовуються для підготовки зразків під час проведення рентгенівського мікроаналізу.

Вуглець має низький атомний номер ( $z = 6$ ), що значно зменшує розсіювання електронів. З цією метою при проведенні рентгенівського аналізу на поверхню зразка можна також наносити алюмінієву плівку ( $z = 13$ ).

Найбільш поширеною формою осадження плівки є осадження нагрітого стрижня вуглецю. Під час подачі імпульсу струму формується розряд. Стрижні, що формуються для досягнення високої щільності струму за достатньої температури, відчувають випаровування. Можна змінювати кількість імпульсів, тривалість розряду. Також можуть застосовуватися вуглецеві волокна, які за високої температури швидко згорають. Отримані короткі терміни покриття та зниження загальної вхідної потужності відрізняють вуглецеві волокна від вуглецевих стрижнів, при використанні яких процес випаровування відбувається дещо довше.

## 2.3. Властивості конструкційних наноматеріалів

Поведінка конструкційних матеріалів під дією зовнішніх навантажень характеризується їх механічними властивостями, які дозволяють визначити межі навантаження для кожного конкретного матеріалу, провести порівняльну оцінку різних матеріалів та здійснити контроль якості конструкційних матеріалів у заводських та лабораторних умовах.

Механічні властивості (міцність, твердість, пластичність, різні втомні параметри матеріалів) відіграють важливу роль для КНМ і істотно змінюються при зміні розміру зерна.

Механічні властивості залежать від двох факторів:

- існування різних типів дефектів;
- їх концентрація та розподіл.

Механічні властивості нанокристалічних матеріалів суттєво залежать від розміру зерен. Збільшення міцності твердості при зниженні розміру зерен у мікромасштабі пов'язане із запровадженням додаткових меж зерен, що створюють перешкоди для руху дислокацій. У наномасштабі розмірів зерен міцність обумовлена низькою щільністю існуючих дислокацій та складністю створення нових дислокацій. Відомо, що мікротвердість матеріалів у нанокристалічному стані в 2-7 разів вища, ніж твердість крупнозернистих структур. При цьому дана тенденція спостерігається за різних методів отримання матеріалу. З літературних даних відомо, що при певному значенні розміру зерна спостерігається падіння твердості при зниженні розміру зерна, що пов'язують із збільшенням частки дефектів межі зерен.

Нанокристалічні металеві матеріали мають міцність на розтяг значно вище, ніж у крупнозернистих аналогів. Ця особливість спостерігається для чистих металів та для сплавів за збереження пластичності на високому рівні.

Механічні властивості субмікрокристалічного та нанокристалічного матеріалів значно перевищують механічні властивості крупнозернистих аналогів. Наприклад, межа плинності та мікротвердість нанокристалічної міді в 4 рази вище, ніж для крупнозернистої (КЗ) міді. Міцнісні властивості деяких наноматеріалів при кімнатній температурі мають вищі значення порівняно з КЗ матеріалів. Підвищення температури призводить до зростання міцності КЗ матеріалів. При цьому можна відзначити, що пластичність наноматеріалів зберігається на високому рівні.

Найбільш важливим механізмом деформації деяких сплавів за низьких температур є дислокаційне ковзання, що супроводжується дією акомодативного механізму – зерна граничного прослизання.

Для структур з великим розміром зерен зростання міцності та твердості із зменшенням розміру зерна обумовлено введенням додаткових меж зерен, які є перешкодою для руху дислокацій.

При нанорозмірних зернах збільшення міцності обумовлено низькою щільністю дислокацій та складністю утворення нових дислокацій.

У наноструктурних матеріалах може виявлятися надпластичність. Надпластичність – це здатність полікристалічних матеріалів зазнавати значної деформації при розтягуванні без утворення області руйнування. Умови появи надпластичності:

- малі розміри зерен;
- ізотропність зерен, необхідна для прослизання;
- високоенергетичні межі зерен;
- наявність другої фази, що обмежує зростання зерна.

Якщо матеріал не руйнується після застосування сили, матеріал вважається пластичним.

## Закон Холла – Петча

Однією з цікавих проблем, що безпосередньо пов'язана з практичним застосуванням наноструктурованих наноматеріалів, є дослідження залежності механічних властивостей матеріалів від розміру зерна. При зниженні розмірів структурних елементів полікристалів зростає твердість матеріалу. Детальна поведінка матеріалів добре описує співвідношення Холла - Петча.

З формули видно, що при зменшенні розміру зерна відбувається зростання міцності матеріалу. Відомо, що рівняння Холла-Петча досить точно характеризує механічні властивості матеріалів з дислокаційним механізмом деформації, що відповідає розміру елементів близько 50 нм. Зниження розміру зерен призводить до зростання вкладу деформації на межзеренних межах. При розмірах зерен від 30-50 нм співвідношення Холла-Петча для більшості матеріалів перестає описувати реальну залежність твердості. При цьому можливий прояв зворотного ефекту Холла - Петча, при якому зниження розміру зерна призводить до зменшення пластичної течії. Цей ефект зумовлений взаємозв'язком деформування матеріалу при зернограничній дифузії. Швидкість останньої обернено пропорційна обсягу частинок.

Таким чином, рівняння Холла - Петча передбачає зростання міцності матеріалу зі зменшенням розміру частинок, а рівняння зворотного ефекту Холла - Петча – навпаки, падіння міцності. При розмірі зерен 20-30 нм деформаційні зернограничні процеси починають переважати дислокаційні.

Поведінка конструкційних матеріалів під дією зовнішніх навантажень характеризується їх механічними властивостями, які дозволяють визначити межі навантаження для кожного конкретного матеріалу, провести порівняльну оцінку різних матеріалів та здійснити контроль якості конструкційних матеріалів у заводських та лабораторних умовах.

Найчастіше проводять випробування на розтяг. Діаграма розтягування складається з трьох ділянок: пружної деформації, рівномірної пластичної деформації та зосередженої деформації шийки. Ділянка пружної деформації має прямолінійний вигляд та характеризує жорсткість матеріалу. Чим меншу пружну деформацію зазнає матеріал під впливом навантаження, тим вища його жорсткість, яка характеризується модулем пружності.

Модуль пружності – структурно нечутлива характеристика, яка визначається силами міжатомної взаємодії, є константою матеріалу.

Найбільш простим методом випробування властивостей є вимір твердості. Твердістю називають властивість матеріалу чинити опір деформації у поверхневому шарі при місцевих контактних впливах.

В останні роки для визначення твердості та модуля пружності поверхневих шарів конструкційних матеріалів широко використовується метод безперервного індентування за досить малих навантажень. Цей метод отримав назву наноіндентування (НІ), оскільки занурення індентора проходить на глибину від декількох десятків до сотень нанометрів.

В основі методу, що розглядається, лежить аналітичне рішення «задача Герца» про взаємну деформацію двох твердих куль при їх стисканні. Використання моделі Герца для опису взаємодії індентора і зразка вважається коректним у тому випадку, коли поверхневі сили незначно малі в порівнянні з сумарними силами взаємодії, а радіус площі контакту істотно менший за радіус індентора.

Основи методу НІ були розроблені в 70-х роках 20 століття СРСР, де він був відомий як метод кінетичної твердості. Однак після публікацій американських учених Oliver W. S. і Pharr G. M. він набув більш широкого поширення і сьогодні відомий як метод Олівера - Фарра.

Метод Олівера – Фарра полягає у підборі параметрів статичної функції, що описує експериментальну залежність глибини занурення індентора та площі контакту від прикладеної сили, та розрахунку твердості та модуля пружності за цими даними.

Зазначена процедура використовується для розрахунку наведеного модуля та твердості по кривій навантаження та деформації. Криву можна отримати, використовуючи статичний закон.

Похідна статичного закону обчислюється при максимальному навантаженні для розрахунку контактної жорсткості. Контактна жорсткість розраховується з нахилу верхньої третини кривої розвантаження, задається коефіцієнтом Пуассона, і навіть параметрів індентора.

Твердість  $H$  розраховується за визначеною формулою.

## **Питання для самоконтролю**

1. Що таке конструкційний наноматеріал?
2. Назвіть види конструкційних наноматеріалів.
3. Які методи одержання наноструктурних матеріалів ви знаєте?
4. Які існують методи гарячого пресування?
5. У чому полягає закон Холла - Петча?
6. Назвіть методи одержання нанопорошків.
7. Що таке інтенсивна пластична деформація?
8. Дайте визначення інтерметалідів.
9. Які Ви знаєте способи нанесення нанопокриттів?
10. Що таке кристалізація з аморфних сплавів?
11. Дайте визначення композиційних матеріалів.

## **Використані джерела інформації**

1. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук. – Л.: Львівська політехніка, 2009. – 580 с.
2. Наноматеріалознавство і нанотехнології : навч. посіб. / А. І. Кондир ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". — Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2016. — 450 с.
3. Наноматеріали і нанотехнології : підруч. для студентів ВНЗ / В. О. Богуслаєв, О. Я. Качан, Н. Є. Калініна та ін. ; під заг. ред. В. О. Богуслаєва. – Запоріжжя : АТ "Мотор Січ", 2015. – 202 с.

Навчальне видання

**Панченко** Сергій Павлович

## **ФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОМАТЕРІАЛИ**

Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра  
спеціальності 132 Матеріалознавство

У редакційній обробці автора

Підготовлено до виходу в світ  
у Національному технічному університеті  
«Дніпровська політехніка».  
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру ДК № 1842  
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19