

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА  
ДИЗАЙНУ

Інститут інженерії та інформаційних технологій  
Кафедра прикладної фізики та вищої математики

УДК 53.089.2

**ДИПЛОМНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА**

На тему:

«Використання технології нанесення нанопокриття для підвищення  
захисних властивостей тканин»

Виконав: студент групи БНТск-20

спеціальності 105 Прикладна фізика та  
наноматеріали

освітньої програми Нано – та  
мікротехнології в дизайні

Валентин ОСТРОЖИНСЬКИЙ

Науковий керівник к.фіз.-мат.наук, доцент,

Ірина ОЛЕЙНІКОВА

Рецензент д.тех.н., доцент, Олена ІЩЕНКО

Київ2023

## АНОТАЦІЯ

**Острожинський В.Є. Використання технології нанесення нанопокриття для підвищення захисних властивостей тканин.**

Дипломна бакалаврська робота за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2023 рік.

Дипломну бакалаврську роботу присвячено нанесенню нанопокриттів на тканини, що потребують покращення їх механічних характеристик. Опрацьовано види наноструктур та проаналізовані методи створення нанопокриттів. Виявлені особливості вуглецевих тканин, їх унікальні властивості та проблеми, що виникають при їх експлуатації. Проведені експериментальні дослідження режимів роботи вакуумної насосної установки УВМ 74 ЛП 32.

В результаті проведеного дослідження виявлено, що метод вакуумного напилення має ряд переваг над методом електронапилення і найголовніше він дозволяє зберегти абсорбційні властивості тканини. Цей метод не надає можливості працювати з великими об'ємами тканин, але створює перспективу для розширення кількості зразків.

Ключові слова: нанопокриття, вуглецева тканини, вакуумне напилення, метод електронапилення.

## SUMMARY

**OSTROZINSKI V.E. Using nanocoating technology to improve the protective properties of fabrics.**

Bachelor's diploma work in the specialty 105 Applied Physics and Nanomaterials - Kyiv National University of Technology and Design, Kyiv, 2023.

The bachelor's thesis is devoted to the application of nanocoatings on fabrics that require improvement of their mechanical characteristics. The types of nanostructures were studied and the methods of creating nanocoatings were analysed. The features of carbon fabrics, their unique properties and problems arising during

their operation are revealed. Experimental studies of the operating modes of the vacuum pumping unit UVM 74 LP 32 were carried out.

The study revealed that the vacuum sputtering method has a number of advantages over the electrodeposition method, and most importantly, it allows preserving the absorption properties of the fabric. This method does not provide an opportunity to work with large volumes of tissues, but it creates a prospect for expanding the number of samples.

**Keywords:** nanocoatings, carbon fabric, vacuum sputtering, electrodeposition method.

<b>ЗМІСТ</b>	
<b>ВСТУП</b>	7
<b>РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУР ТА СТВОРЕННЯ НАНОПОКРИТТЯ</b>	9
1.1. Основні засади створення наноматеріалів, нанопокриття та наноплівки	9
1.2. Кластери	14
1.3. Наночастинки і нанопорошки	21
1.4. Об'ємні наноструктурні матеріали	28
Висновки до першого розділу	52
<b>РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБЛАДНАННЯ, ПРИНЦИПІВ ЙОГО ДІЇ ТА ПРОВЕДЕННЯ ТЕСТОВИХ ЕКСПЕРИМЕНТІВ</b>	52
2.1 Опис вакуумної установки УВН-74	52
2.2 Напилення плівки та відпал РТФЕ+Ag на склі на повітрі та в вакуумі	57
Висновки до другого розділу	60
<b>РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ НАНЕСЕННЯ ТЕФЛОНОВОГО ПОКРИТТЯ НА ТКАНИНИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ</b>	60
3.1 Технологія електро напилення	60
3.2 Особливості вуглецевої тканини та преспективи розвитку	62
3.3 Інноваційний метод нанесення тефлону на тканину	64
3.4 Напилення нано тефлону на РТФЕ+Ag	67
Висновки до третього розділу:	70
<b>ВИСНОВКИ</b>	71
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	72
<b>ДОДАТКИ</b>	74

## ВСТУП

Термін «нанотехнологія» придумав і в 1974 р. увів в обіг професор Токійського університету Норіо Танігучі. На його думку нанотехнологія включає обробку, поділ, об'єднання й деформацію окремих атомів і молекул речовини, при цьому розмір нано механізму не повинен перевищувати одного мікрона, або тисячі нанометрів. Ще в 1959 р. американський фізик, лауреат Нобелівської премії Ричард Фейнман висловив припущення, що незабаром багато матеріалів і устроїв будуть виготовляти на атомарному або молекулярному рівні, і що це допоможе одержувати матеріали з небаченими досі властивостями. Однак лише в 1980-х роках, з'явилася вимірювальна й робоча апаратура, необхідна для обігу з нанорозмірними об'єктами – скануючі зондові мікроскопи.

Нанотехнології є сферою знань, пов'язаною з матеріалами й системами, структури й окремі компоненти яких є феноменальними явищами й процесами, мають абсолютно нові або істотно поліпшені властивості, обумовлені їх нано технологічними розмірами. Специфічна риса нанотехнологій – їх міждисциплінарний, комплексний характер, тобто можливість використання того самого винаходу в багатьох сферах: хімії, біології, електроніці, медицині, сільському господарстві, промисловості, екології.

Вплив нанотехнологій на суспільне життя обіцяє мати загальний характер, змінити економіку й торкнутися всіх сторін побуту, роботи, соціальних відносин. По суті, нанотехнології дають початок третій, небаченій за своїм розмахом, науково-технічній революції (НТР-3), що змінює вигляд світу. Відповідно частка інтелектуального внеску в будь-який кінцевий продукт різко зростає. Якщо в індустріальному суспільстві, у якому ми живемо, частка НДДКР у кінцевому продукті не перевищує 15–20%, то в постіндустріальному вона має бути не менше 60%. Тобто дослідження й розробки НДДКР стають усе більш істотною частиною високотехнологічного продукту.

**Актуальність дослідження:** зробити вуглецеву тканину з високими біо абсорбційними властивостями здатною до вжитку в медичних цілях.

**Метою дослідження** є нанесення наночастинок на тканину.

Єдиний з методів – нанесення нанопокриття.

**Завдання дослідження:**

- Аналіз способів нанесення наночастинок на тканину;
- Порівняння різних методів отримання нанопокриття;
- Розробка методу вакуумного напилення наночастинок на тканину;
- Експериментальні дослідження методу напилення наночастинок в вакуумі та їх порівняння ;
- Перспективи розвитку технології напилення наночастинок в вакуумі

**Об'єктом дослідження** є створення нанопокриття для тканин спеціального призначення.

**Предметом дослідження** є технології нанесення наночастинок на тканину для зменшення її розпорошення та покращення її хімічної стійкості

**Методи дослідження:** аналіз літературних джерел по темі напилення та дослідження наночастинок на тканину , порівняння технології напилення наночастинок на тканину, експериментальне дослідження процесів створення тканини з наночастками, обґрунтування переваг використання методів нанесення нагрівання несфокусованим електронним струмом, систематизація обробленої інформації, теоретичний аналіз технологій.

**Наукова новизна** полягає у створенні нового матеріалу для спеціального використання, що зберігає свої функціональні властивості при підвищенні якості експлуатаційних.

**Практична цінність** отриманих результатів полягає в тому, що такі завдяки підвищенню механічної цілісності стає можливим використання тканин для спец цілей за рахунок зменшення її розпорошення

**Апробація результатів дослідження.**

Доповідь на II Міжнародна науково-практична Інтернет-конференція молодих учених та студентів (м. Київ, 20 квітня 2023 року)

<https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/23528>

## РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУР ТА СТВОРЕННЯ НАНОПОКРИТТЯ

### **1.1. Основні засади створення наноматеріалів, нанопокриття та наноплівки**

Нанотехнології – це єдиний над галузевий фундамент розвитку всіх без винятку галузей нової наукомісткої економіки постіндустріального суспільства. Наразі нанотехнології – це найбільш фінансований науковий напрямок. Обсяг ринку наноматеріалів сьогодні оцінюється в 2,5 млрд. євро. До 2015 р., за оцінками експертів, світовий ринок продукції нанотехнологій складе трильйон доларів США, при потребі у фахівцях більше 2 млн. чоловік

В основі науково-технічного прориву на нанорівні, що формується промислово розвиненими країнами, лежить використання нових, раніше невідомих властивостей і функціональних можливостей матеріальних систем при переході до нано масштабів, зумовлене особливостями процесів переносу і розподілу зарядів, енергії, маси й інформації при наноструктурованні. Значна кількість кардинально відмінних властивостей наноматеріалів стосовно об'ємних властивостей того ж хімічного складу залежить від ефектів багаторазового збільшення частки поверхні нано зерен і нанокластерів (до сотень квадратних метрів на грам). Із цим пов'язані нові властивості багатьох конструкційних і неорганічних наноматеріалів.

У нанотехнологіях керуюча інформація передається нано зондом окремо кожному атому і молекулі "силовим методом". У цьому принципова відмінність нанотехнологій від традиційних технологій, в яких потік керуючої інформації подається вихідному матеріалу як цілому. До сфери такої діяльності відносяться об'єкти з розмірами, що вимірюються у нанометрах<sup>1</sup>. Один нанометр представляє собою мільйонну частину міліметра. Це мізерно мала величина у порівнянні з розмірами атомів. Дослідники виявили, що речовина на атомарному рівні поводить зовсім інакше, ніж на молекулярному. У цьому й полягає завдання нанотехнологій: знайти атом з необхідними властивостями й помістити його в потрібне місце. Незначна кількість наночастинок перетворює

знайомі матеріали на такі, які неможливо впізнати, оскільки в них з'являються зовсім несподівані й корисні властивості.

Отримані за допомогою нанотехнологій наноматеріали мають різне застосування. Це і сплави наноматеріалів, і каталізатори, і плівки в електроніці, і магнітні матеріали, і біосенсори, і медикаменти, і спеціальні засоби для доставки лікарських препаратів до патологічного процесу, і захисні покриття, що наносяться на матеріали тощо.

Серед основних складових науки про наноматеріали і нанотехнології можна виділити:

- фундаментальні дослідження властивостей матеріалів на нано масштабному рівні;
- розвиток нанотехнологій як для цілеспрямованого створення наноматеріалів, так і для пошуку й використання природних об'єктів з нано структурними елементами, створення готових виробів з використанням наноматеріалів та інтеграції наноматеріалів і нанотехнологій у різні галузі промисловості й науки;
- розвиток засобів і методів дослідження структури і властивостей наноматеріалів, а також методів контролю й атестації виробів і напівфабрикатів для нанотехнологій[1].

Існують два основні способи створення наноматеріалів. Один з них - "знизу-вверх". Такий спосіб припускає, що наноструктури із заданими властивостями формуються послідовно з атомів і молекул, від незначних об'ємів - до більших. Цей напрям розвитку нанотехнологій пов'язаний, у першу чергу, з використанням високовартісного устаткування, зокрема скануючого тунельного мікроскопу, що дозволяє наносити один атом на інший або шари атомів однієї речовини на іншу.

Інший спосіб - "зверху-вниз", або від об'ємного матеріалу - до високодисперсних (найдрібніших) часток. Такий спосіб не передбачає значних витрат. (Устаткування для проведення таких досліджень існує в Україні).



Прикладом отримання наночастинок цим способом є напівпровідникові пристрої, структура яких формується фотолітографічною обробкою, коли лазерний промінь руйнує напівпровідникову заготовку до створення нового матеріалу з розмірами нанометрового масштабу.

На сьогодні інтерес до нового класу матеріалів у фундаментальній і прикладній науці, а також у промисловості й бізнесі постійно зростає. Це обумовлено такими причинами:

- прагненням до мініатюризації виробів;
- унікальними властивостями матеріалів у нано структурному стані;
- необхідністю розробки й впровадження нових матеріалів з якісно і кількісно новими властивостями;
- розвитком нових технологічних прийомів і методів, що базуються на принципах самозбирання і самоорганізації;
- практичним впровадженням сучасних приладів дослідження й контролю наноматеріалів (зондова мікроскопія, рентгенівські методи, нанотвердсть тощо);
- розвитком і впровадженням нових технологій (іонно-плазмові технології обробки поверхні й створення тонких шарів і плівок, LiGA-технології, що представляють собою послідовність процесів літографії, гальваніки й формування, технології одержання й формування нанопорошків тощо)[2].

Особливі властивості наноматеріалів покладено в основу більшості інноваційних рішень у всіх сферах традиційного виробництва. Інтегруюча роль нанотехнологій висуває їх на одне з перших місць у сфері критичних технологій, без розвитку яких жодна країна світу не може претендувати на конкурентний технологічний прогрес і створення своєї інтелектуальної власності у сфері науки й технологій.

Початок XXI ст. ознаменовано революційним розвитком наноматеріалів і нанотехнологій, які застосовуються у всіх розвинених країнах світу в найбільш

значущих сферах людської діяльності (промисловості, обороні, інформаційній сфері, електроніці, енергетиці, транспорті, біотехнології, медицині).

Аналіз зростання темпів впровадження фундаментальних і прикладних розробок та обсягів їх інвестування, кількості патентів на винаходи і наукових публікацій за цією тематикою дозволяє зробити висновок про те, що в найближчі 20 років застосування наноматеріалів[1-5] і нанотехнологій стане одним із визначальних факторів наукового, економічного і оборонного розвитку держав. Ряд нанотехнологій (зокрема технології створення нанороботів) мають подвійне призначення, тобто можуть використовувати як у цивільних, так і військових цілях. Це обмежує вільне поширення деяких розробок.

Деякі експерти прогнозують, що ХХІ ст. буде століттям нанотехнологій (аналогічно тому, як ХІХ ст. стало століттям пари, а ХХ ст. - століттям атома й комп'ютера).

Ось чому більше ніж в 50 промислово розвинених країн світу гігантськими кроками прямують у напрямку розвитку наукових досліджень у сфері нанотехнологій, комерціалізації результатів нано розробок, завоювання ринків нанопродуктів. На цей час у світі створено 16 тис. нано технологічних компаній, якими вироблено понад 3 тис. споживчих нанопродуктів. Для ефективного упровадження нанотехнологій у США, Японії, Німеччині, Швеції, Франції, Китаї, Південній Кореї, а з 2007 р. – і в Росії та інших країнах реалізуються широкомасштабні національні програми, обсяги фінансування яких з року в рік збільшуються.

За останні 20 років Україна за багатьма показниками розвитку наноматеріалів і нанотехнологій суттєво відстає від промислово розвинених країн і все більше втрачає можливості зайняти свою нішу на світовому ринку.

Нанопокриття — тонкий шар ( $< 100$  нм), яким покривають поверхні, щоб покращити їх властивості або надати їм нових властивостей. Нанопокриття використовують для того, щоб подолати проблеми притаманні звичайним

покриттям: погану адгезію, погану гручкість, погану довготривалість, погану стійкість до подряпин тощо.

Нанокристалічні матеріали включають в свій склад кластери, розмір яких порядку 10 нм. При цьому, чим менше розмір кластера, тим яскравіше виражені специфічні властивості матеріалу, наприклад, температура плавлення, питомий опір, твердість, міцність. Збільшення міцності нанокристалів пов'язано з тим, що при малих розмірах кластерів зменшується щільність існуючих дефектів структури і ймовірність утворення нових. Істотно, що на відміну від звичайних кристалів збільшення міцності нанокристалів супроводжується підвищенням його пластичності.

Широке поширення отримують в даний час наноструктурні кераміки. Завдяки таким властивостям, як високотемпературна міцність, хімічна стійкість і легкість, вони використовуються в аерокосмічній техніці, в ортопедії і стоматології, в тих випадках, коли необхідні водонепроникність і захист від корозії. Вдалося, наприклад, створити з нано структурної кераміки двигун внутрішнього згоряння, температура робочої камери якого досягає  $1\ 400^{\circ}\text{C}$ , а ККД в 1,5 рази вище, ніж в існуючих двигунів внутрішнього згоряння.

Наноструктурних керамічне покриття поверхонь ріжучих інструментів дозволяє підвищити їх твердість, термостійкість і зменшити коефіцієнт тертя, що призводить до збільшення термінів їх експлуатації. Нанокераміки, створену на основі карбиду бору, використовують для виготовлення легких і кулестійкі броне захисних матеріалів.

Ще один клас наноматеріалів – нанокомпозити. У них принаймні одна компонента має нанорозміри. На відміну від звичайних композиційних матеріалів, в нанокомпозитах наявність невеликого числа наночастинок (2-5% маси матеріалу) робить істотний вплив на їх властивості.

Наприклад, плівка товщиною всього 45 нм, виконана з полімерного нанокомпозиту і пронизанная кристаллами діоксиду цирконію, має високу міцність і пружністю. Вона здатна утримати рідину, маса якої в 70 000 разів більше маси плівки. Така плівка може застосовуватися як датчики і мембрани.

Плівки і покриття відіграють велику роль у сучасній техніці. Наноструктурні плівки можуть являти собою нанокристалічний матеріал, нанокераміки, нанокомпозити. Нанесення такого покриття на звичайні матеріали (дерево, скло, папір і ін.) Надає їм незвичайні властивості. Так, вода, яка потрапляє на звичайне скло, збирається на ньому в краплі. Якщо ж на скло нанести покриття з полімерних шарів і наночастинок кварцу, то вода утворює на ньому рівний прозорий шар. Розроблено фарба для фарбування будинків, «відразлива» бруд і вологу, покриття для тканини, що захищає одяг від бруду.

## 1.2. Кластери

Кластери – це дисперсні фази величиною порядку 1 нм та менше. Кластерами є групи близько розташованих, тісно пов'язаних один з одним атомів, молекул, іонів. Найменша кількість атомів у кластері дорівнює двом. Верхній границі кластера відповідає така кількість атомів, коли додавання ще одного вже не змінює властивостей кластера. В залежності від форми та способу пакування цьому критерію відповідають частинки, що складаються з  $10^3$  -  $10^5$  атомів. Кластери часто називають “новою фазою речовини”. Завдяки дискретній структурі їх електронних спектрів і великого значення відношення поверхня / об'єм, кластери мають характерні фізико-хімічні властивості, які відмінні від властивостей як окремих складових їх частинок, так і об'ємної речовини. Саме на рівні кластерів активно проявляються найрізноманітні квантові ефекти. У деяких випадках встановлено граничну кількість атомів, починаючи з якого в кластері проявляються певні характеристики мікроскопічної речовини. Наприклад, в кластерах гелію надплинність починає проявлятися тоді, коли кількість частинок в кластері складає  $N \geq 60^{-100}$ . Але в більшості випадків ця границя умовна, оскільки різні властивості рідини або твердого тіла починають проявлятися при різній кількості частинок в кластері. Технології отримання кластерів. Газові без лігандні кластери отримують переважно за допомогою надзвукового сопла, газової агрегації і випаровування з поверхні твердого тіла або рідини. Схема одержання кластерів: джерело кластерів → діафрагма →

іонізація за допомогою електронних або фононних зіткнень → розділення по масам у мас-спектрометрі → реєстрація детектором. У комірці Кнудсена тверде тіло або рідина нагрівається до тиску пари, якій відповідає більша довжина пробігу, ніж розмір отвору витікання атомів, молекул або кластерів[3-16].

Розмір отвору повинен бути малим, аби не порушувати термодинамічну рівновагу між газом і конденсованою фазою у комірці. Продукти витікання з комірки можуть включати мономери, димери, тримери тощо, причому їх інтенсивність експоненційно спадає зі збільшенням розміру кластера. Надзвукове сопло. Газ розширюється із зони високого тиску через малий отвір діаметром  $D = (0,1^{-1})$  мм у вакуум. При тиску  $P = 106$  Па середній пробіг молекул всередині камери на декілька порядків менше за  $D$ , що обумовлює багато зіткнень при русі і розширенні газу в камері та призводить до стану близькому до рівноважного. При витіканні газу з сопла температура його різко знижується на відстані вже декількох сантиметрів, що веде до утворення кластерів з окремих атомів і молекул. Якщо  $P_{\infty}$  – тиск пари над плоскою поверхнею рідини, то конденсація відбувається нескінченно довго. Для одержання конденсації за час роботи сопла необхідно отримати пересичення пари  $\Phi = P_k > P_{\infty}$ , яке визначається тиском  $P_k > P_{\infty}$ . Кластер з радіусом  $r$  має більший тиск пари  $P_r$  в порівнянні з тиском над плоскою поверхнею. Вираз для зв'язку тиску пари у кластері із радіусом  $r$  має вигляд:

$$\ln \frac{P_r}{P_{\infty}} = \frac{\sigma m}{kT\rho r} \quad (1.1)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг краплі або кластера,  $\rho$  – густина,  $m$  – молекулярна або атомна маса. При  $P_r = P_k$  і пересиченні  $\Phi$  одержуємо критичний радіус кластера:

$$r_k = \frac{2\sigma m}{kT\rho \ln\Phi} \quad (1.2)$$

В результаті кластери за розмірами менші за  $r_k$  випаровуються, а більші – починають рости. Подібний процес характерний для атомної конденсації і забезпечує експоненціальне зменшення кількості утворених кластерів за їх розмірами. При цьому кластер-кластерні зіткнення і кластерна конденсація є

нечастими. Збільшення тиску в камері призводить до появи більшої кількості великих кластерів за рахунок кластер-кластерних зіткнень

Формування кластерних систем через газофазний синтез (конденсація пари). Простий та розповсюджений спосіб одержання кластерів і наночастинок є випаровування металу, сплаву або напівпровідника при контрольованих температурах в атмосфері інертного газу низького тиску з наступною конденсацією пари на охолодженій поверхні. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, що випарувалася в розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачають кінетичну енергію внаслідок зіткнень з атомами газу і утворюють кластери. Установки, які використовують принцип випаровування – конденсації, відрізняються способом вводу випаровування матеріалу, способом підводу енергії для випаровування, робочим середовищем, організацією процесу конденсації, системою збору одержаного порошку. Підвід енергії може здійснюватись безпосередньо нагрівом металу в тиглі, пропусканням електричного струму через дріт, електро дуговим розрядом у плазмі, лазерним випромінюванням, електронно-променевим нагрівом. Випаровування і конденсація можуть відбуватись у нерухомому інертному газі, в потоці газу чи струмині плазми. Охолодження може здійснюватись як за рахунок розширення, так і завдяки контакту з холодною інертною атмосферою та підкладкою. Механізми зародження кластерів.

Існує дві точки зору на механізм початкової стадії зародження кластерів.

1. Термодинамічна, згідно з якою у переохолодженні (пересіченій) парі спонтанно виникають стійкі зародки, радіус яких визначають за умови термодинамічної рівноваги фаз з використанням мікроскопічного поверхневого натягу. В цьому випадку енергія кристалізації витрачається на утворення поверхні.
2. Кінетична, згідно з якою димери утворюються при потрійному зіткненні атомів, причому один з них забирає теплоту конденсації і розсіює її в газі або віддає стінкам посудини. До димеру може приєднатись третій атом і так далі. Головну роль в процесі росту частинок відіграє більш холодний газ – носій

(буферний газ), який здатний приймати і розсіювати теплоту конденсації. Утворення стійких кластерів повинно починатися на деякій відстані від випаровувача, який задає внутрішню границю зони конденсації. Коли зростаюча агрегація досягає форми метастабільного ізомеру: тетраедр, 5-кутова біпіраміда, ікосаедр тощо, її подальший ріст уповільнюється внаслідок труднощів закріплення атомів, які надходять на щільно упаковані грані. Внаслідок цього енергетично більш вигідним є не подальший ріст кластерів, а поява нових зародків – кластерів, які швидко адсорбують вільні атоми. Первинні метастабільні агрегації, які дифундують в газі, об'єднуються при зустрічі з білими частинками. Цей процес закінчується на зовнішній границі зони конденсації, де температура газу зменшується настільки, що охолоджені частинки вже не можуть коагулювати. В результаті на поверхню підкладки осідають аерозольні частинки, які мають дуже вузький розподіл за розмірами. Із збільшенням тиску газу зона агрегації звужується і наближається до випаровувача. При тиску газу більше ніж декілька паскаль поблизу випаровувача утворюється хмара аерозольних частинок, які розносяться по об'єму камери конвекційними потоками газу. Коли експериментальні точки лягають на симетричну гауссову криву, то в процесі конденсації переважає пошаровий ріст частинок за рахунок адсорбції атомів. Наявність на експериментальній кривій довгого хвоста в бік великих частинок (добре апроксимується логарифмічним нормальним розподілом) обумовлена процесом коалесценції на всіх стадіях їх росту. Структура та форма кластерів. Серед кластерів простих речовин особливе місце займають металеві кластери, параметри яких наведені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Систематизація металевих кластерів в залежності від кількості атомів у кластері

Типи металевих частинок	Моноядерні сполуки металів	Біядерні сполуки зі зв'язками метал-метал	Кластерні сполуки металів			Колоїдні метали
			3-12	13-150	151-21100	
Кількість атомів	1	2	3-12	13-150	151-21100	
Середній діаметр (нм)	0,24-0,34	0,45-0,60	0,55-0,80	0,8-2,0	2-10	10-30
% поверхневих атомів	100	100	100	92-63	63-15	15-2
Кількість внутрішніх шарів	0	0	0	1-3	4-18	> 18

В реалізується щільне пакування, при якому кожен атом є поверхневим. Починаючи з  $N = 13$ , з'являється можливість утворення таких щільно упакованих структур, в яких всередину поліедра (наприклад, ікосаедра) можна розташувати атом металу так, аби виникло два сорту атомів – внутрішні і поверхневі. Атом у поверхневому шарі має менше сусідів, ніж в об'ємі, і всі вони розташовані з одного боку від центру. Це порушує рівновагу і симетрію розподілу сил і мас та призводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней (в порівнянні з їх значенням в мікрокристалах), а також до деформацій зсуву. Поверхневі атоми мають менші координаційні числа (КЧ), ніж внутрішні, їх електронна оболонка сильно поляризована, а їх зв'язки направлені лише в один бік – всередину частинки. Для таких частинок стає більш стійкою конфігурація атомів, яка має вісь симетрії 5-го порядку, що неприпустимо для мікрокристалів. При такій конфігурації кожен з поверхневих атомів має по п'ять сусідів і тим самим збільшує КЧ, в той час як для ГПУ і ГЦК структур кількість сусідів у поверхневих атомів дорівнює тільки чотирьом. Розрахунки показали, що для 13-атомного кластера ікосаедрична структура має на 17 %



меншу енергію, ніж ГЦК структура. Тому остання для вказаної кількості атомів переходить в ікосаедричну. Таке пакування атомів відповідає мінімуму енергії з  $N = 13$  (один внутрішній атом),  $N = 55$  (два внутрішніх шара) і  $N = 147$  (три внутрішніх шара). Кластери з розмірами від 2 до 10 нм з кількістю внутрішніх шарів від 4 до 18 мають порівняно однакову кількість атомів на поверхні і в об'ємі. Це найбільш цікава і найменш досліджена область об'єктів. Частинки таких розмірів одержують методом газофазної нуклеації парів металів або стабілізацією в полімерній матриці. Кластери розмірами від 10 до 30 нм попадають у перехідну область, де в центрі кластера з'являється все більша кількість внутрішніх шарів, пакування атомів яких починає відповідати структурі даного компактного металу. По мірі росту розмірів частинок енергія пружної деформації збільшується пропорційно об'єму і в деякий момент може перевищити поверхневу енергію, яка відповідає за стійкість ікосаедричних структур. В частинках виникає два типи упаковки атомів – внутрішня кристалічна і зовнішня ікосаедрична, що призводить до виникнення внутрішніх пустот (пор атомних розмірів) і пружних деформацій. Збільшення розмірів кластера супроводжується певною структурною перебудовою (своєрідним фазовим переходом), в результаті якого поступово зникають відмінності фізичних властивостей кластера і компактного матеріалу. Ці відмінності спричинені високими значеннями співвідношення поверхневої енергії в кластері до об'ємної. Вони перш за все стосуються зміни теплофізичних властивостей кластерів. Так, температура плавлення і температура Дебая у малих частинок нижчі, ніж у масивного матеріалу. Деякі частинки металів (Cd, Se, Fe, Cr) взагалі втрачають кристалічну структуру і стають аморфними. Частинки з розмірами більше 30 нм мають частку поверхневих атомів менше 2 % і відповідний вплив поверхневої енергії невеликий. Але деякі властивості таких частинок все ще відрізняються від властивостей компактного матеріалу хоча внутрішня структура, як правило, відповідає будові кристалів. Розрахунки електронної структури металевих кластерів у межах моделі желе дозволили пояснити факт найбільшої стійкості кластерів лужних і рідкоземельних металів

з магічними числами атомів в кластері, при яких енергія зв'язку атомів в кластері збільшується. Ці магічні числа, які дорівнюють  $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$ , відповідають заповненню електронних оболонок:  $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^{14}, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}$ , де числа 1, 2, 3, ... означають радіальне квантове число  $n$ , літери s, p, d, f, g, h відповідають орбітальним числом  $l = 0, 1, 2, \dots$ , а числа над літерами показують можливу кількість електронів у оболонці.

Кількість атомів у кластері, яка відповідає кількості електронів у заповнених оболонках, називають "магічними" числами. Електронні магічні числа відповідають найбільш стійким електронним конфігураціям кластерів із заповненими оболонками. Вони виявлені експериментально при визначенні величини іонізаційного потенціалу і спорідненості до електрону. Слід зауважити, що електронні магічні числа не співпадають з геометричними магічними числами: 13, 55, 147, які називаються структурними. Стабільність і реакційна здатність кластерів обумовлені двома рядами "магічних" чисел, один з яких пов'язаний з геометричним фактором (щільною упаковкою), а інший – з електронною оболонкою будовою. Магічні числа існують навіть для дуже великих кластерів, зокрема для наночастинок золота – до 10 нм. При цьому ступінь дефектності поверхні кластерів з магічними числами атомів мінімальна, в той час як у інших вона може бути істотною. Цей факт покладений в основу уявлень про електронну структуру кластера. Серед атомів і атомних ядер найбільш стійкими виявляються ті системи, у яких певні рівні енергії (оболонки) заповнені. На основі експериментально одержаної залежності електронної структури металевих кластерів від числа атомів  $N$  був зроблений висновок про певну схожість внутрішньої структури металевих кластерів, атомів і атомних ядер, які виявляють періодичний характер зміни властивостей з ростом числа частинок. Така поведінка пояснюється делокалізацією валентних електронів металу з утворенням зони провідності. Саме ці колективізовані електрони відповідають за енергетичну структуру кластера. В кластерах, які мають достатньо малі розміри, ці електрони знаходяться в обмеженому просторі. Позитивно заряджені йони створюють потенціальну яму,

в якій утворюється нова система дискретних рівнів. Енергетичний спектр узагальнених електронів визначається розмірами та формою кластера і взаємним розташуванням атомів у ньому. Коли усі стани певного рівня енергії заповнюються електронами (утворюється замкнена оболонка), кластер являє собою найбільш компактну систему з найбільшою енергією зв'язку. Розрахунки показують, що міжатомні відстані, які відповідають рівноважним положенням атомів в металевих кластерах. Зокрема, для Na-Na  $d = 0,20$  нм, менше середнього радіуса зовнішньої оболонки ізолюваного атому Na, яка дорівнює  $0,22$  нм. Це означає, що 3s-електрони натрієвого кластера стають загальними для всіх його атомів, оскільки їх хвильові функції перекриваються в значній області.

### 1.3. Наночастинки і нанопорошки

Наночастинки можуть бути ізолюваними або оточеними газоподібним, рідким і твердим середовищем, мати рівноважну форму, близьку до сфери або багатогранника, форму лусок, стрижнів, кілець та різних комбінацій цих структур. Вони можуть створюватися людиною в результаті виробничої діяльності або конструюватися чи синтезуватися спеціально. Найбільш прості та продуктивні методи розпорошення струменя розплаву рідиною або газом. Реалізовано багато схем з співіснуючими потоками розплаву та розпилюючого середовища, направленими під кутом один до одного, з відцентровими розпилюваними голівками, що обертаються, і електродами (рис. 1.1). В якості диспергуючого середовища застосовують інертні гази (азот, аргон і ін.) або рідини (воду, спирти, ацетон) тощо. Цими методами, зазвичай, отримують порошки металів і сплавів з розмірами частинок  $\sim 100$  нм. При розпорошенні розплаву критичний розмір краплі можна оцінити з співвідношення між її кінетичною енергією та енергією поверхневого натягу:

$$\frac{mv^2}{2} \geq 4\pi r^2 \sigma \quad (1.3)$$

де  $m/V = \rho$  – маса краплі,  $\rho$  – густина розплаву,  $V r = \pi$  – об’єм краплі сферичної форми,  $\sigma$  – поверхневий натяг,  $v$  – швидкість руху краплі.

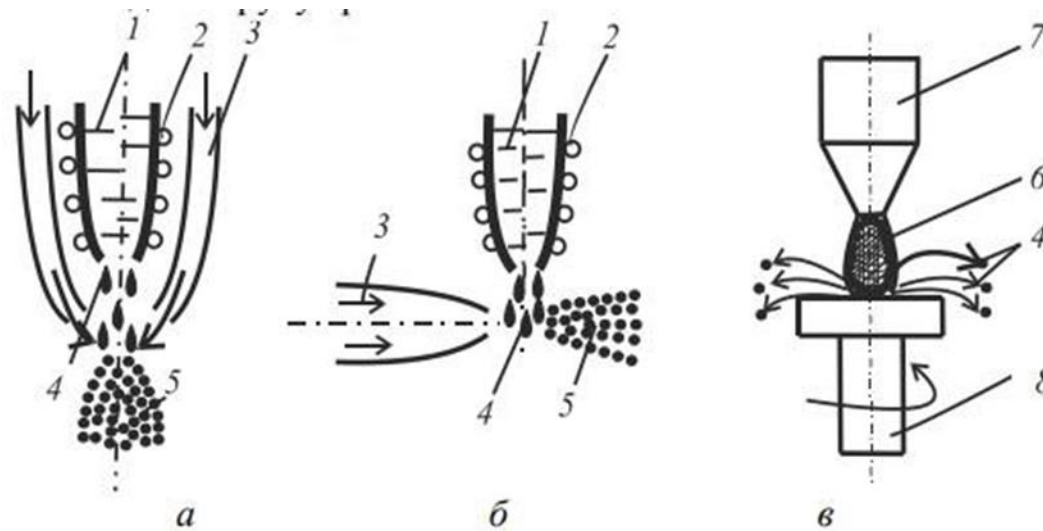


Рис. 1.1 Схеми отримання нанопорошків методом розпорощення рідкого розплаву: а співвісним потоком інертного газу; б – перпендикулярним потоком; в – в електричній дузі на електроді, що обертається. 1 розплав; 2 нагрівач; 3 інертний газ; 4 краплі розплаву; 5 диспергований матеріал; 6 електрична дуга; 7 – нерухомий електрод; 8 електрод, що обертається

З рівняння (1.3) слідує, що мінімальний розмір частинок визначається нерівністю:

$$r_{\min} \geq \frac{6\sigma}{\rho v^2} \quad (1.4)$$

При необхідності отримання частинок з розмірами в одиниці – десятки нанометрів використовують метод подвійного розпорощення, в якому розплав спочатку насичують під високим тиском розчинним газом, а потім розбризкують його та диспергують інертним газом. Швидке охолодження крапель призводить до вибухоподібного виділення розчиненого. Принцип роботи зображений на рис. 1.2

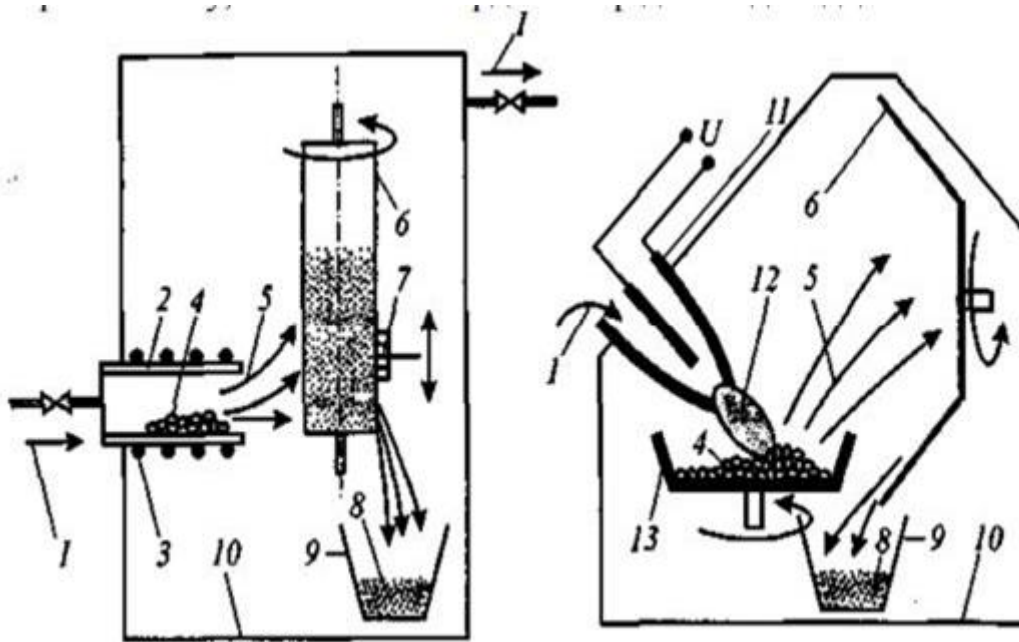


Рис. 1.2. Схеми устаткування для отримання нанопорошків методом випаровування-конденсації: 1 інертний газ; 2 електропіч; 3 нагрівач; 4 сировина; 5 потік пари; 6 охолоджуваний обертальний барабан; 7 скребок; 8 нанопорошок; 9 контейнер; 10 корпус; 11 плазмотрон; 12 струмінь плазми; 13 тарілка, що обертається.

Загальними перевагами фізичних методів є висока продуктивність, широкий діапазон матеріалів, які можуть бути дисперговані, а недоліками – забрудненість продукту (особливо киснем), великий розкид розмірів отримуваних частинок, необхідність спеціального устаткування. Частково ці недоліки компенсуються застосуванням вакуум-сублімаційної технології, що полягає в розчиненні оброблюваної речовини у відповідному розчиннику, заморожуванні розчину і подальший його сублімації у вакуумі. В результаті отримують гранули із слабко зв'язаних наночастинок розчиненої речовини. Не менш поширені методи механічного подрібнення твердих тіл. Вони здійснюються у млинах різних типів: кульових, планетарних, струменевих, вихрових, вібраційних, дезінтегратор, атритор (рис. 1.3).

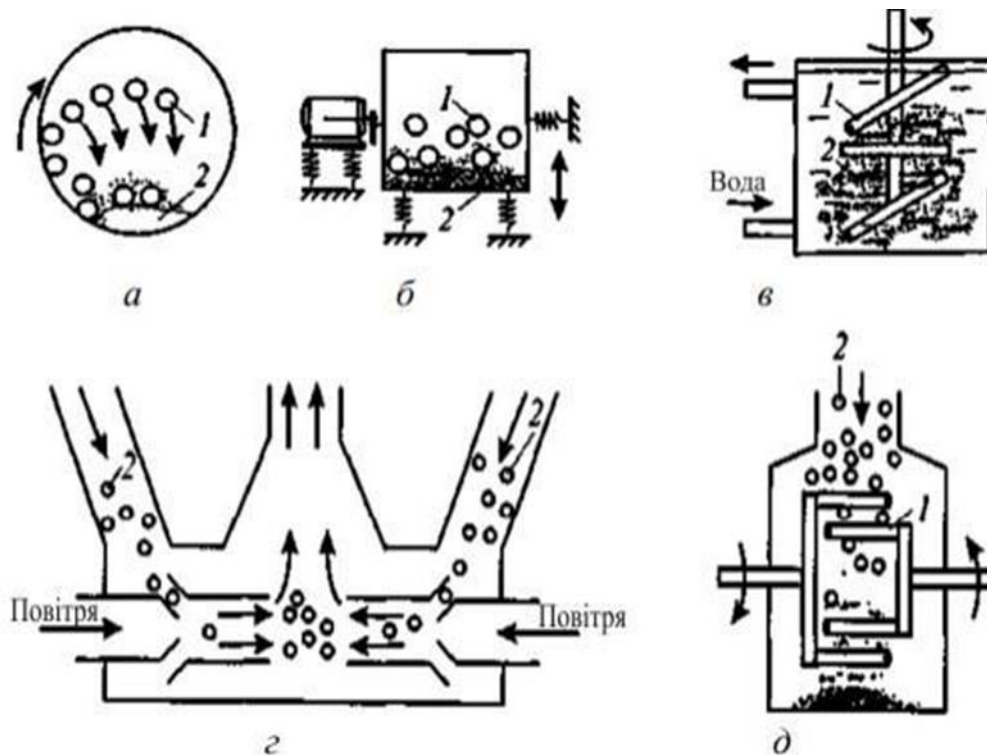


Рис. 1.3. Схеми млинів для тонкого механічного подрібнення сировини: а - обертаючий кульовий млин, який розмелює продукт падаючими кулями; б - вібромлин, який розмелює продукт кулями; в екстрактор, який роздирає продукт обертаючими пальцями; г - струменевий млин, який подрібнює продукт «зустрічними пучками»; д дезінтегратор, який подрібнює продукт пальцями, що обертаються назустріч один одному. 1 - подрібнюючі кулі чи пальці; 2 - сировина

Процес диспергування включає стадії деформування та релаксації енергії, що поглинається в об'ємі матеріалу. Можна виділити три етапи деформацій:

- про упорядкування структури (зміна міжатомних відстаней, параметрів ґратки, поява нових структурних дефектів);
- рухливість структури, яка обумовлена збільшенням внутрішніх напружень, і призводить до утворення та руху дислокацій, виникненню і росту тріщин;
- структурна релаксація, яка пов'язана з рухом та анігіляцією дефектів.

Усі ці процеси є екзотермічними. Енергія, що виділяється при зникненні дефектів, складає декілька еВ/моль. Такої енергії достатньо для руйнування міжатомних зв'язків

Існує критичний стан, за якого внаслідок дії зовнішніх напружень  $\tau$  частинка подрібнюється. Таке руйнування визначається співвідношенням пружної енергії твердого тіла  $E_n$  та добутком ефективної поверхневої енергії  $\sigma_{ef}$  на площу поверхні  $S_n$ :  $E_n \geq \sigma_{ef} S_n$ . За пружної деформації ( $\tau = \varepsilon E$ , де  $E$  – модуль Юнга). Енергія  $E_n$  локалізується в об'ємі тіла  $V$ :

$$E_n = \frac{\tau^2}{2E} \quad (1.5)$$

Для частинки кубічної форми з параметром  $\tau$  можна записати:

$$\frac{\tau^2}{2E} L^3 \geq \sigma_{ef} 2L^2 \quad (1.6)$$

При співставленні величини зовнішнього напруження  $\tau$  і твердості матеріалу  $H_V$ , мінімальний розмір частинки можна оцінити з нерівності:

$$L_{\min} \geq \frac{4E\sigma_{ef}}{H_V} \quad (1.7)$$

Для крихких матеріалів при  $H_V = 10^{11}$  Па,  $E = 2 \cdot 10^{12}$  Па мінімальний розмір  $L_{\min} \geq 10$  нм, причому ефективність подрібнення зменшується при зростанні поверхневої енергії  $\sigma_{ef}$  та зменшенні твердості матеріалу  $H_V$ . Часто процес тонкого помелу поєднується з механохімічним синтезом нового матеріалу з декількох завантажуваних компонентів. Процеси, що відбуваються при інтенсивному помелі, не можна вважати чисто механічними, оскільки вони супроводжуються електричними явищами, атомарним перемішуванням і хімічними реакціями як усередині окремих частинок, так і між ними, а в деяких випадках – сильною фізико хімічною модифікацією їх поверхні – механоактивація. Тому часто надтонкий помел багатоконпонентних субстанцій називають механічним сплавом. Цими методами можна диспергувати полімери, компоненти кераміки та отримати порошки металів сплавів твердих сполук з розмірами в декілька нанометрів. Методи тонкого помелу застосовують у промисловості, фармакології, будівельній індустрії. Проте забруднення продукту матеріалом тіл, що змелюють, і суттєва різниця розмірів та форм вихідних частинок обмежують застосування механічних методів для отримання

високочистих і монодисперсних продуктів. Різновидом механічних способів можна вважати обробку сировини детонаційною хвилею. Цим методом вдається отримувати нанопорошки оксидів Al, Ti, Zr та інших твердих матеріалів, включаючи частинки алмазу з розмірами менше 10 нм. Більш комплексну та глибоку переробку сировини забезпечують фізико-хімічні методи, що змінюють не тільки розміри та структуру частинок, але і їх хімічний склад. На відміну від сухої механо хімічної технології їх проводять у рідкому стані реагентів (розчинах, гелях, колоїдах) або при газофазних реакціях. Найбільш поширеним є золь-гель метод, методи осадження з розчину, сушки, сублимації, методи відновлення оксидів металів газами ( $H_2$ , CO), гідридами металів, гідразином, формальдегідом, гіпосульфитом та ін. Золь-гель-технологія поділяється на дві групи принципово різних способів: отримання "хімічного полімерного гелю" (гідроліз та поліконденсація алко оксидів) і "фізичного партикулярного гелю" (гелювання неорганічних золів). При технології "хімічного гелю" вихідними матеріалами є алко оксиди металів і неметалів, з яких готується гомогенний спиртовий розчин, і далі методами гідролізу та поліконденсації отримують мономери оксидів. Ці мономери переводяться у гомогенний некристалічний гель, з якого шляхом термообробки отримують так званий сухий гель (ксерогель). Технологія "фізичного гелю" полягає у приготуванні гомогенного водного розчину солей металів і неметалів, з якого методом гідролізу отримують аква-, гідроксо- та оксокомплекси. Ці комплекси переводять у гомогенний колоїдний золь, з якого отримують некристалічний гель і ксерогель. В обох випадках технологічні процеси починаються з приготування розчинів, після чого йдуть операції гідролізу та поліконденсації. Нагадаємо, що гідролізом називається реакція розкладання речовини під дією води. Є розбіжності й у властивостях одержуваного гелю. Утворення "фізичного гелю" процес, як правило, зворотній, тобто осад, що випали нещодавно, піддаються пептизації (деагрегації частинок). "Хімічний гель" не піддається подальшій пептизації. За допомогою золь-гель-технології неорганічних матеріалів отримано нові види тонкої кераміка, тонкі плівки з



унікальними фізичними властивостями, оптичні середовища, неорганічні композити, наноккомпозити. Велика частина наукових розробок присвячена золь-гель-технологіям оксидних матеріалів, що пов'язано із застосуванням цих матеріалів у напівпровідниковій газочутливій сенсорі, каталізі, волоконній оптиці. Особливий інтерес викликає синтез та дослідження органо-неорганічних наноккомпозитів, зокрема створення структур типу дендримеров. Низку металів та їх оксидів можна отримати методами гідролізу і термічної дисоціації солей органічних кислот при їх нагріванні до температури 500...800 К. Розміри частинок отриманих порошків можуть варіюватися від одиниць до десятків нанометрів, хоча у багатьох з цих методів вдається добитися дуже вузького розподілу частинок за розмірами. Методи високотемпературного розпорошення та випаровування в електричній дузі, пучках лазерного опромінення, потоці плазми тощо часто доповнюють проведенням хімічних реакцій і модифікацією хімічного складу оброблюваної сировини шляхом введення в зону нагріву декількох компонентів і різних газових середовищ. Властивості наночастинок та нанопорошків. Велика питома поверхня (відношення площі вільної поверхні до маси), що досягає  $10^3$  м<sup>2</sup>/г, зумовлює їх високу хімічну та каталітичну активність. Тому, крім застосування нанопорошків як сировини для подальшого виробництва наноструктурних об'ємних матеріалів, вони часто використовуються як високоефективні каталізатори та реагенти для хімічних реакцій, компонентів косметичних і фармакологічних засобів. Висока хімічна активність корисна властивість наночастинок, яку широко використовують при хімічному синтезі, каталізі, для отримання біоматеріалів, лікарських і косметичних засобів. Разом з тим вона породжує проблеми при транспортуванні, зберіганні, виробництві нанопорошків. Виникає необхідність керованої пасивації – іммобілізації наночастинок до початку їх використання. Одним із засобів вирішення цієї задачі є створення різних оболонок, наприклад, з поверхнево-активних речовин (ПАР) або детергентів. У рідкій фазі це призводить до формування міцелярної структури, в якій кожна частинка оточена шаром полярних молекул. Обернені

міцели (полярні групи молекул ПАР обернені всередину) можуть використовуватися як сховища, і як своєрідні нанореактори. Подібно до атомів і молекул, наночастинки можуть утворювати об'ємні (3D), поверхневі (2D), лінійні (1D) та фрактальні (з цілочисельною розмірністю) системи зі складною структурою ієрархією. Найбільших об'ємів досягло виробництво нанопорошків для полірувальних суспензій, лакофарбових покриттів, сонцезахисних кремів і каталізаторів. Інші важливі сфери застосування автомобілебудування (каталізатори для очищення вихлопних газів, лакофарбові композиції), медицина і фармацевтика (лікарські засоби в нано структурному стані, імпланти з гідроксиапатитом покриттям), електроніка (нанопорошок для магнітних систем пам'яті, дисплеїв тощо), змащувально-охолоджувальні рідини. Виробництво наночастинок і продуктів на їх основі важливий сектор наноіндустрії. Низку нанооб'єктів і структур (фулерени, їх хімічні похідні, нанотрубки, нановолокна, нанополімери) можна розглядати як матеріали так і як готові вироби для різних застосувань у мікро- та наноелектроніці. Інші наноструктури з властивостями квантових точок і нанодротів, тонкоплівкові гетероструктури, фрагменти макромолекул мають специфічні застосування у наноелектроніці, нано механіці, сенсоріці тощо. Вони виготовляються та застосовуються одразу як готова частина, деталь деякого пристрою. Такі наноструктури не проходять ніякої обробки і, зазвичай, не беруть участь в операціях збірки, а формуються разом з іншими компонентами виробу методами інтегральних технологій або самозбірки.[17-42]

#### **1.4. Об'ємні наноструктурні матеріали**

Об'ємні матеріали можна розділити на конструкційні та функціональні. Основне призначення конструкційних матеріалів витримувати механічне навантаження протягом певного часу в заданих умовах експлуатації і задовольняти вимогам мінімізації маси конструкції, її функціональності, надійності, економічності. Основними характеристиками конструкційних матеріалів є: модуль Юнга; границі плинності, міцності, втоми; зносостійкість;

в'язкість руйнування (критичний коефіцієнт інтенсивності напруження для гострих концентраторів і тріщин  $K_{Ic}$ ). Майже всі фізико-механічні характеристики наноструктурних матеріалів є структурно чутливими. Типова залежність показників міцності від концентрації структурних дефектів показана на рис. 1.4. Вона має вид кривої з мінімумом в області, де розташовуються більшість традиційних конструкційних матеріалів (сталі, чавун, бронза, алюмінієві сплави). Для поліпшення фізико-механічних характеристик можна використовувати обидві висхідні гілки цієї залежності, тобто або різко зменшувати кількість атомарних дефектів у решітці, наближаючись до ідеального порядку (монокристали, вуса, нанотрубки), або, навпаки, збільшувати їх кількість, прагнучи до нанокристалічного або аморфного стану матеріалу. Підвищення межі текучості і міцності зазвичай призводить до крихкості матеріалу, тобто до зниження  $K_{Ic}$  або деформації до руйнування. характеристик міцності (рис. 1.5). При Чому позитивний ефект досягається не завдяки легуючим компонентом високої вартості, а лише шляхом зміни структури. Це покращує техніко-економічні показники виробу.

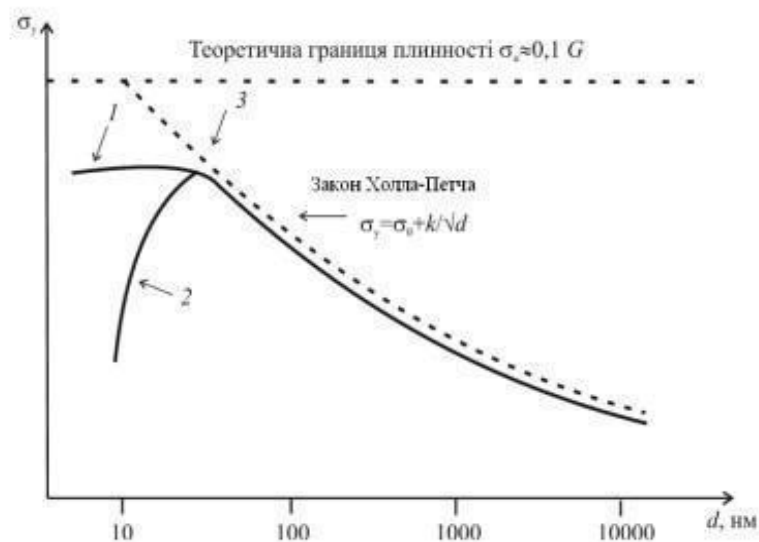


Рис. 1.4. Залежність міцності матеріалів від концентрації дефектів:  $G$  модуль зсуву

Основне завдання наноструктурного матеріалу забезпечення високих зростання напружень, що допускається під час експлуатації, при граничному

навантаженні дозволяє зменшити перетин елементів конструкції, а отже, і її габаритні характеристики. Інша можливість для досягнення цієї мети полягає в розробці і застосуванні матеріалів з меншою, ніж у конструкційних сталей, густиною: полімерів, композитів, керамік, сплавів на основі Al і Ti. У тих випадках, коли маса конструкції має визначальне значення, доцільно використовувати питомі механічні характеристики, що нормуються на щільність матеріалу

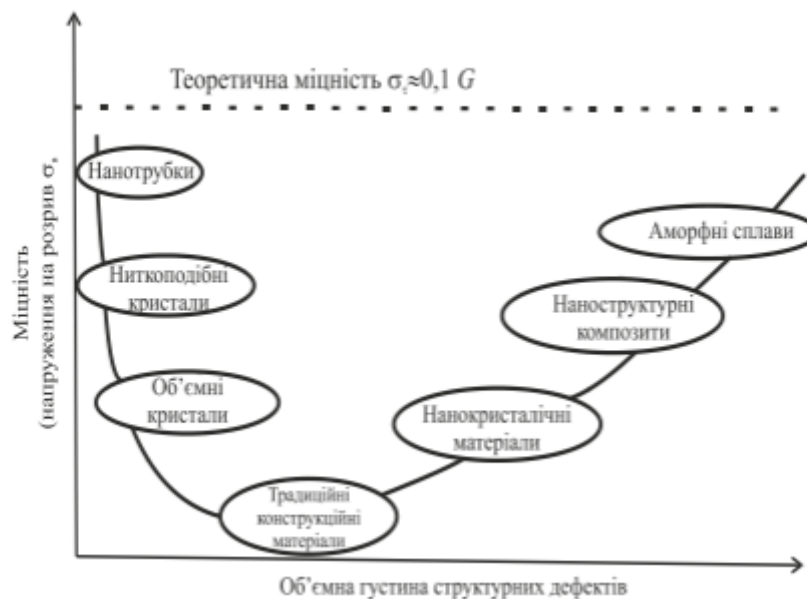


Рис. 1.5. Залежність границі плинності  $\sigma$  у від розміру зерна  $d$  у матеріалі [5]: 1 та 2 експериментальні залежності для різних матеріалів в області порушення закону Холла-Петча, 3 – крива, що описується законом Холла-Петча;  $\sigma_0$  і  $k$  константи матеріалу

Зменшення розмірів зерна в технічних металах і сплавах із звичайних одиниць–десятків мікрометрів до десятків нанометрів повинні збільшити їх міцність на порядок, з урахуванням дії закону Холла-Петча в цій області розмірів (рис. 1.5). Реально досягається підвищення міцності у 5...6 разів. Однак при цьому, зазвичай, росте крихкість і зменшується термо часова стабільність, що вимагає вживання спеціальних заходів. Однак, лише зменшення розмірів зерен не може підвищувати міцність до нескінченності. В області  $30 < d < 50$  нм в реальних НМ починаються помітні відхилення від закону Холла-Петча (рис. 1.6, 1.7).

Вони обумовлені зростаючим впливом границь і потрійних стиків зерен. У нанотехнології розроблено та використовується багато інших прийомів, що забезпечують поєднання міцносних та інших експлуатаційних характеристик.

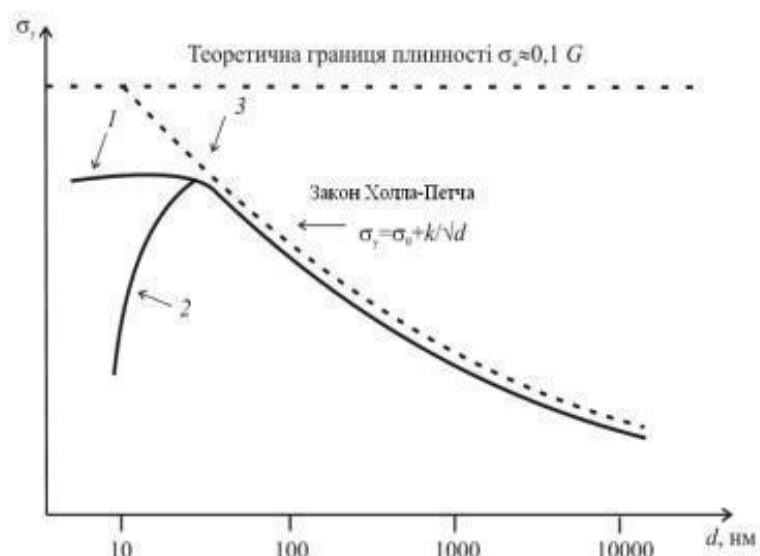


Рис. 1.6. Відхилення від закон Холла-Петча [1]

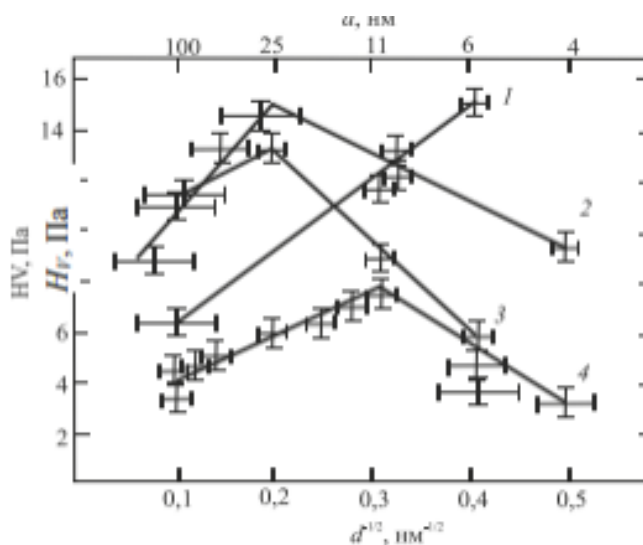


Рис. 1.7. Залежності твердості за Віккерсом  $H_V$  від розмірів зерна в області  $10 < d < 100$  нм для різних нанокристалічних матеріалів, отриманих контрольованою кристалізацією відповідних аморфних сплавів : 1 –  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ ; 2 –  $\text{Fe}_8\text{Si}_7\text{B}_{12}$ ; 3 –  $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ; 4 –  $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$

Зокрема, легування та створення сплавів має свої особливості в наноструктурній області. Так, нерозчинні елементи можуть змінюватися в області меж зерен, де структура роз упорядкована і допускає співіснування чужорідних атомів (рис. 1.8). Існує декілька підходів, що використовують при

формуванні об'ємних НМ: компактування порошків, контрольована кристалізація аморфних сплавів, інтенсивна пластична деформація об'ємних зразків, вирощування їх на підкладці з парової або рідкої фази і деякі інші (рис. 1.9). Залежно від геометрії початкових компонентів, характеру прикладеного навантаження, процесів кристалізації можуть формуватись морфологічно різні структури. Класифікація НМ, запропонована Г. Глейтером (табл. 1.2), охоплює структури, що отримуються різними методами.

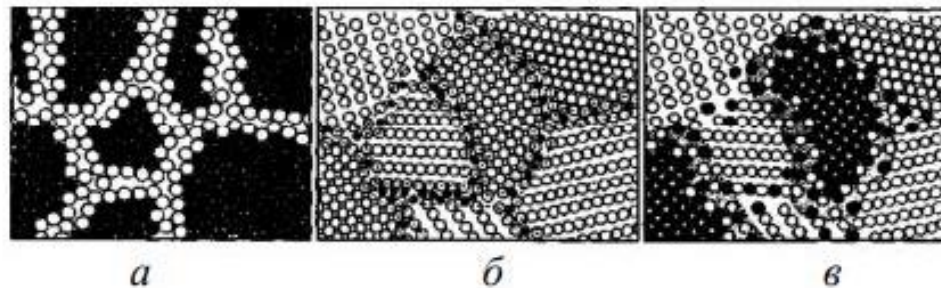


Рис. 1.8. Схеми наноструктурних матеріалів: а нанокристалічний метал (всі атоми хімічно однакові, світлі кружечки позначають атоми, що знаходяться у міжзоряних границях, темні у нанокристаллах); б сплав, який складається з атомів двох сортів, наприклад Cu та Bi (темні кружечки атоми Bi, сегреговані у границях зерен, світлі кружечки атоми Cu, які знаходяться у кристалах); в двофазний сплав, наприклад Fe-Ag, з атомів, що не змішуються ні в рідкому ні в твердому стані, а в розупорядкованих міжфазних границях (заштриховані) вони можуть утворювати тверді розчини.

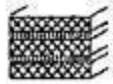











Головною особливістю нанокристалічних матеріалів (НКрМ) є велика питома поверхня межзеренних границ і, відповідно, частка атомів, що знаходяться там. Електронна мікроскопія високої роздільної здатності, структурний аналіз та комп'ютерне моделювання свідчать про те, що міжзеренні границі в НКрМ дуже розупорядковані, мають велику товщину  $\delta$  і пористість, тобто атоми, що знаходяться в них, не утворюють кристалічних структур і фактично є особливою поверхневою фазою.



Рис. 1.9. Основні методи отримання об'ємних наноматеріалів

Для рівноважної зернистої структури об'ємна частка цієї фази  $f$  ( $i$  частка атомів, які в ній знаходяться) може бути оцінена як  $f = 3\delta/d$ . При типових значеннях  $\delta = (1 \dots 1,5)$  нм для зерен діаметром  $(6 \dots 9)$  нм  $f = 0,5$ . Рушійною силою прагнення зменшувати розмір зерна в конструкційних матеріалах є дві обставини: відповідно до закон Холла-Петча можна очікувати істотного зміцнення матеріалу без легування компонентами великої вартості; над пластична течія приваблива для технологій обробки тиском, може здійснюватися з тим більшою швидкістю і при більш низькій температурі, чим дрібніше зерно.

Таблиця 1.2. Класифікація за Г. Глітером Нанокристалічних матеріалів, яка враховує склад, розподіл і форму структурних складових

Форма	Хімічний склад та розподіл			
	однофазний	багатофазний		
		статичне		матричне
		Ідентичні границі	Неідентичні границі	
Пластинчата				
Стовпчаста				
Рівновісна				

Зміцнююча дія наночастинок була виявлена при дослідженні Al-Cu-Mg-Mn-сплавів. Встановлено, що випадання з твердого розчину преципітату діаметром у десятки нанометрів і товщиною в одиниці нанометрів (зони Гіньє-Престона) обумовлює зміцнення сплавів. Нанокристалічні матеріали є сильно нерегульованими (за розмірами, формою і орієнтацією зерен, структурою межзеренних границ, ступенем дефектності і неоднорідності складу), що істотно ускладнює їх дослідження. У той же час це додає їм велику різноманітність властивостей. Нанокристалічні матеріали являють метастабільні системи з нанорозмірним масштабом морфологічних одиниць та специфічними границями між ними. Зазвичай, чим менші розміри зерен, тим вища нерівноважність межзеренних меж. При цьому процеси пластичності усередині зерен сильно пригнічені, та роль межзеренних границ та потрійних стиків є визначальною. Внаслідок відносно великої товщини ( $\delta = 1...2$  нм) межзеренних границ, зниженої густини матеріалу в них, високих внутрішніх напружень та сильної рівноважності їх можна розглядати як особливу фазу. Потрійні стики часто розглядають як самостійні об'єкти, здатні на порядки величин прискорювати дифузію, полегшувати утворення зародків нової фази,



дислокацій тощо. Відпал таких структур призводить до зростання зерен (рекристалізації), зниження внутрішніх напружень і зменшення товщини границь. При підвищених температурах НКрМ схильні перетворюватися на саб мікрочастинки. Компактування Нанопорошків пресуванням під дією статичного, динамічного або вибухового тиску набуло великого поширення зважаючи на свою універсальність і простоту здійснення. Застосовують як одновісне, так і всебічне стиснення при кімнатній або підвищеній температурах, плющення в оболонці і без неї, екструзію та інші методи (рис. 1.10).

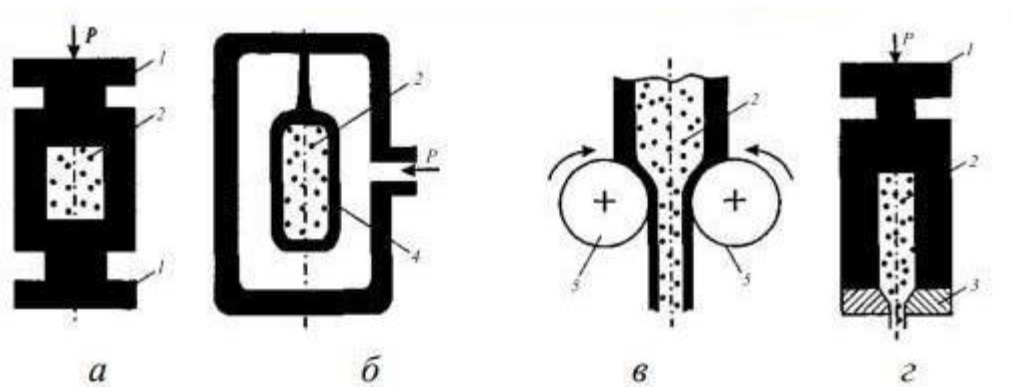


Рис. 1.10. Схеми процесів компактування нанопорошків: а - одновісний стиск; б – всебічний стиск; в прокатка; г екструзія. 1 - пуансон; 2 - порошок; 3 - фільтера; 4 - еластична оболонка; 5 - вал прокатного стану

Перевагою цих методів є можливість отримувати найрізноманітніші одно-, дво- і багатофазні матеріали. Основний недолік – висока залишкова пористість. Вона знижує механічні властивості: модуль Юнга, межу плинності тощо. Тому, пористість прагнуть зменшити різними способами, які не призводять до зростання зерна. Зокрема, при підвищенні тиску, температури і тривалості пресування утворюються щільніші структури з меншою пористістю.

Проте, при цьому можуть відбуватися рекристалізація і зростання розмірів початкових зерен у декілька разів. Отже, необхідно знайти компроміс між щільністю, що досягається, і укрупненням зерен. Спінанням при високій температурі можна довести щільність 98...99 % від теоретичної для даного матеріалу, але, зазвичай, – ціною істотного збільшення розмірів зерна (від

10...50 нм у порошку до 200...500 нм в готовому виробі). З метою запобігання росту зерен використовують методи спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, селективне лазерне, електрокондуктивне, мікрохвильове спікання тощо, розроблені в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича під керівництвом академіка НАНУ В.В. Скорохода. Магнітно-імпульсні та електрострумові методи пресування дозволяють частково зменшити зростання зерна в процесі компактування за рахунок різкого скорочення часу обробки і виділення додаткової теплоти у місцях контакту наночастинок внаслідок швидкого прослизування їх один щодо одного і джоульового тепловиділення у приконтактних областях. Практично повністю виключити пористість в процесі отримання НКрМ з розміром зерен у кілька десятків-сотень нанометрів дозволяють методи, що використовують інтенсивну пластичну деформацію (ПД) початкової заготовки до ступеня деформації  $\varepsilon = 5...7$ . Для формування однорідної нанокристалічної структури використовують спеціальні методи деформації: кручення під квазі гідростатичним тиском або одновісним стисненням, екструзія через фільтри, всебічне кування, рівноканальне кутове (РКК) пресування (рис. 1.11). Останній метод полягає у продавлюванні заготовки через канал змінного поперечного перетину, що випробовує різкий поворот на кут, близький до  $90^\circ$ . У результаті в області вигину каналу відбувається ПД матеріалу зрушенням і після декількох проходів (зазвичай до 7...10) вихідні вироби з чистих металів набувають нанокристалічної структури з розміром зерен 200...300 нм, а зі сплавів з розміром  $< 100$  нм. Запропоновано ще декілька перспективних методів ПД (рис.1.12).

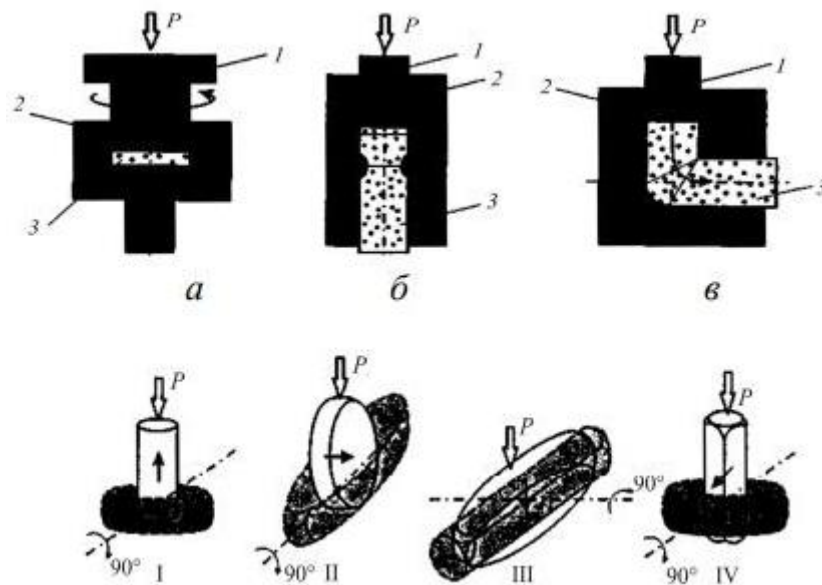


Рис. 1.11. Схеми інтенсивної пластичної деформації: а - кручення під тиском; б - екструзія крізь фільтри; в - РКК-пресування; г - всебічне кування: 1 - пуансон; 2 - матриця; 3 - матеріал, що оброблюється; I...IV - різні стадії обробки

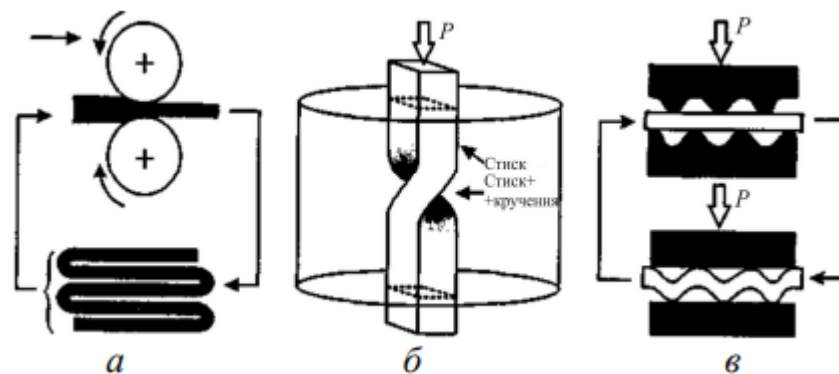


Рис. 1.12. Схеми СПД: а багатократна прокатка; б екструзія крізь фільтру з гвинтовим перерізом; в багатократне гофрування розправлення Для зміцнюючої обробки поверхні розроблено багато схем, що забезпечують формування нанокристалічної структури приповерхневих шарів (рис. 1.13).

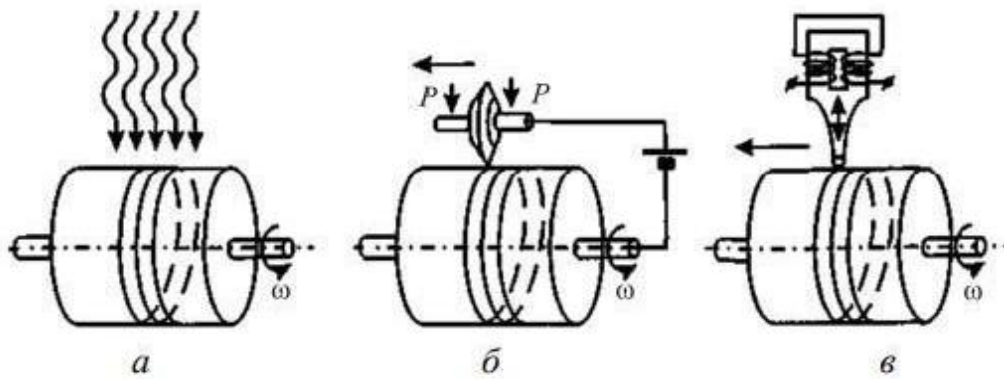


Рис. 1.13. Схеми зміцнення та інтенсивної пластичної деформації приповерхневих шарів: а зміцнення різними видами опромінення та плазмової дії; б обробка з пропусканням струму; в обробка з ультразвуковою дією.  $\omega$  кутова швидкість обертання заготовки

Розглянемо докладніше метод ПД – РКК-пресування. Еквівалентна деформація  $\varepsilon$ , що задається в одному проході при РКК-пресуванні, визначається двома кутами, які характеризують геометрію каналу (рис. 1.11):

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 2 \operatorname{ctg} \left[ \left( \frac{\Phi}{2} \right) + \left( \frac{\Psi}{2} \right) \right] + \Psi \cos \cos \left[ \left( \frac{\Phi}{2} \right) + \left( \frac{\Psi}{2} \right) \right] \quad (1.8)$$

Збільшення  $\varepsilon$  досягається багатократним пропусканням заготовки через канал. Для активізації різних систем ковзання за готівку після кожного проходу повертають на 900 і 1800 вздовж поздовжньої осі. Існує декілька різновидів технології РКК-пресування: з додатковим тиском до головної частини прутка; у складніших формою каналах; безперервні схеми пресування тощо. У останньому випадку усувається один з основних недоліків методу – неоднорідність структури вздовж вісі заготовки, що пов'язана з наявністю головної та хвостової частин, структура яких значно відрізняється від основної. На відміну від НМ, що отримуються методом компактування порошків, ПД дозволяє сформувати безпородисті заготовки діаметром в кілька десятків кілометрів і довжиною близько 1 м. Довгомірні заготовки отримують методом безперервного РКК-пресування або багатократним плющенням. Головним завданням ПД є подрібнення зерен до субмікронного розміру. Проте не менше значення, ніж розмір зерна, має і структура меж. У НМ вона має ще більший

вплив на механічні властивості, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах. Перевага описаних методів полягає у можливості отримання межзеренних меж з великими кутами орієнтування, частка яких доходить до 70.. 80 %. Великі Кутові межі відіграють вирішальну роль у зміцненні матеріалу. Отримання структур з високою кутовими межами полегшує зернограничне прослизування і збільшує ресурс пластичності. Структура межзеренних меж після ПД при температурі  $T$  нижче  $0,3$  від температури плавлення характеризується високою нерівноважністю, яку підсилюють внутрішні напруження в тілі зерен і по межах. Електронна мікроскопія фіксує сильну розмитість, складчастість і хвилястість меж та свідчить про присутність всередині них великої кількості атомних дефектів. Низькотемпературний відпал (зокрема,  $T = 500...600$  К для  $Ti$ ) забезпечує впорядкування на межі і зменшення її товщини. В результаті разом зі зростанням межі текучості відповідно до співвідношення Холла-Петча відбувається додаткове зміцнення матеріалу. Так, у титані технічної чистоти досягнуто межі текучості  $1,1$  ГПа, а межі міцності –  $1,25$  ГПа при цілком прийнятній деформації до руйнування, рівній  $14$  % (рис. 1.14). Одночасно спостерігається майже двократне збільшення межі витривалості (з  $230$  до  $450$  МПа). Схожим методом отримано "бімодальний" розподіл зерен за розмірами у міді під час деформування при температурі рідкого азоту та нагріві до  $450...500$  К. Присутність в зразку зерен переважно двох розмірів, наприклад  $200$  нм і  $2$  мкм, дає унікальне поєднання пластичних та міцнісних властивостей. Аналогічні результати отримані на інших металах та алюмінієвих сплавах. Зернограничне прослизання по висока кутових межах забезпечує (при підвищених температурах) режим надпластичності з великими деформаціями (багато сотень відсотків)

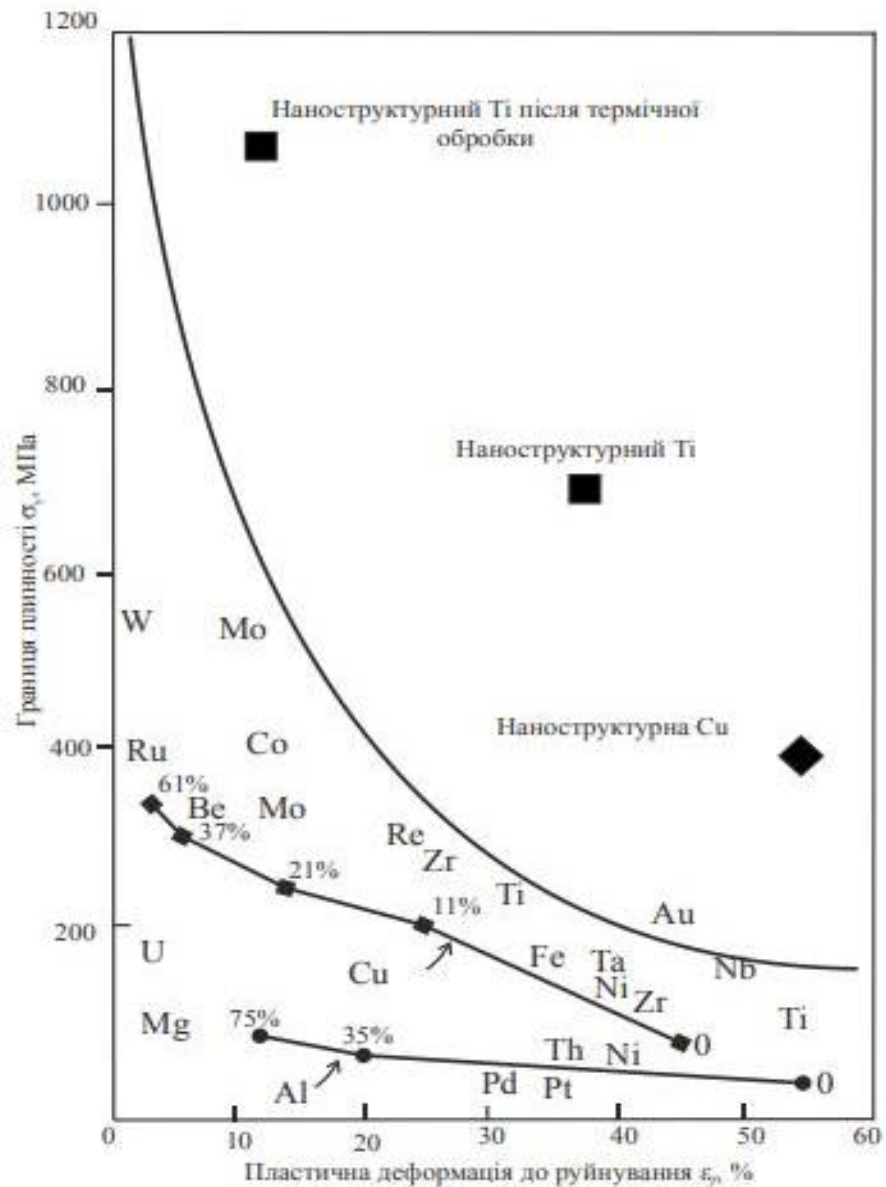


Рис. 1.14. Показники міцності наноструктурних Ті та Сu у співставленні з металами у полікристалічному стані Числа на кривих означають ступінь попередньої деформації Al та Cu, що вводиться у матеріал

У більшості технічно важливих металів і сплавів ефект надпластичності з'являється при  $T > 1100$  К та високих швидкостях деформації. Керування структурою меж зерен та оптимізація їх будови дозволяють істотно знизити температури, за яких цей корисний для практики ефект може бути реалізований, і збільшити швидкість деформації. Основні закономірності надпластичності описують співвідношенням для швидкості пластичної течії в цьому режимі, аналогічним для швидкості сталої повзучості:

$$\dot{\epsilon} = AD/kT(\sigma/G)^n \cdot (b/d)^p \quad (1.8)$$

де  $A$  - коефіцієнт пропорційності;  $D$  - коефіцієнт дифузії;  $k$  - стала Больцмана;  $\sigma$  - напруження, що прикладаються;  $G$  - модуль зсуву;  $b$  - вектор Бюргера;  $d$  - розмір зерен;  $p$  - показник ступеня

Оскільки зернограничне прослизування контролюється переважно швидкістю дифузії і розмірами зерен, припускається, що низькотемпературна надпластичність НКрМ є наслідком не лише подрібнення зерен, але і різкого збільшення коефіцієнту дифузії внаслідок наявності сильно розпушених меж. Зокрема, у ряді експериментів спостерігали зростання коефіцієнта дифузії на два-три порядки величини після ПД. Ще один шлях зміцнення – формування частинок другої фази, що можна реалізувати і в НМ. Описані вище особливості структури НОрМ, що отримані ПД, дозволяють зміцнювати матеріал у декілька разів, зберігаючи на достатньому рівні в'язкість руйнування ( $K1c$ ) і втомну міцність. У зв'язку з цим існують великі потенційні ринки збуту для НКрМ, особливо в тих сегментах, де потрібне високе відношення механічних характеристик до щільності матеріалу (питома міцність): аерокосмічне і оборонне застосування, автотранспорт, трансплантологія, спортивний інвентар тощо. Однак, високотехнологічні методи ПД (зокрема, РКУ-пресування), зазвичай, не можуть забезпечити отримання нанокристалічної структури з розміром зерна істотно менше 100 нм. Ця обставина не дозволяє використовувати всі потенційні можливості, що існують при переводі матеріалу у нанокристалічний стан. Аморфні сплави. Інтенсивні дослідження властивостей металевих сплавів (МС) в аморфному стані почалися у 60-х роках минулого сторіччя, після того, І. С. Мірошніченко запропонував простий та ефективний спосіб їх отримання у великих кількостях – спінінгування. Він полягає у гартуванні розплаву поливом тонкої цівки рідкого металу на охолоджувальний барабан (диск), що обертається. Цим методом можна досягти високих швидкостей охолодження металу ( $dT/dt > 10^6$  К/с) та отримати довгу стрічку МС завтовшки 20...30 мкм. Для отримання масивних зразків необхідна додаткова операція – компактування. Згодом були знайдені сплави, для переводу яких в аморфний стан досить істотно нижчі значення  $dT/dt$ . Це дало

можливість отримати заготовки перетином у декілька міліметрів. Виявлена можливість "заморожування" аморфного стану в декількох сотнях багатокомпонентних сплавів. Часто вони володіють унікальним поєднанням фізичних властивостей. За механічними і магнітними характеристиками аморфні та нанокристалічні сплави перевищують традиційні сталі. Так, межа текучості сплавів системи Fe-Cr-Mo-W досягає 4,5 ГПа, що перевищує кращі показники легованих ( $\sim 3$  ГПа) і тим більш не легованих ( $\sim 1,5$  ГПа) сталей. При цьому у сплавах Fe-P-C вдається зберегти високі значення  $K_{1c}$ : 100 МПа·м<sup>1/2</sup> против  $\sim 60$  МПа·м<sup>1/2</sup> у кращих конструкційних сталей і  $\sim 90$  МПа·м<sup>1/2</sup> у мартенситно старіючих. Низка аморфних сплавів має високу межу пружності і текучості та володіють задовільною в'язкістю руйнування ( $K_{1c}$ ). До останнього часу металеві стекла отримували тільки із сплавів, що містять два компоненти і більше. Однак вдалося зафіксувати однокомпонентний метал (Zr) в аморфному стані методом теплової деформації ( $T < 950$  К, що складає  $\sim 1/3$  від температури плавлення Zr) під статичним тиском  $P < 5$  ГПа. Отримане металеве скло відрізняється високою тимчасовою стабільністю, не кристалізується аж до  $T > 1300$  К при  $P = 2,8$  ГПа, і малою кількістю структурних дефектів. Розроблено немагнітну сталь з аморфною структурою, яка володіє високими антикорозійними властивостями і міцністю, в 3 рази більшою, ніж у прототипу. Зокрема, шляхом легування, оптимізації режимів отримання та термообробки можна змінювати склад та розміри нанофаз у міжкристалітних зонах, що впливає на механічні властивості сплавів. Так, легування швидко загартованих сплавів на основі заліза, алюмінію, титану рідкоземельними елементами (Sm, Yb) суттєво підвищує їх механічні властивості. Вважають, що значний розмір атомів РЗМ сприяє формуванню аморфної структури. Швидке охолодження розплаву підвищує концентрацію РЗМ у твердому розчині, а при розпаді сильно пересиченого твердого розчину формується на фазна композиція як у матриці сплаву, так і у міжкристалітних зонах. Інтенсивно досліджуються аморфно-нанокристалічні композити, що отримуються контрольованою масовою кристалізацією з аморфного сплаву і



іншими способами. Найпоширеніший з них відпал заздалегідь амортизованого сплаву. Рушійною силою кристалізації є різниця вільної енергії Гіббса в аморфному і кристалічному станах. Залежно від складу сплаву енергія активації процесу кристалізації може варіюватися в межах від 40 до 400 кДж/моль. Зародження кристалічної фази в МС відбувається переважно гомогенно, що спричиняє появу великої кількості зародків і подальшу макро однорідність отриманої структури. З метою зменшення середніх розмірів зерен, що формуються у такий спосіб, використовують імпульсний відпал. Для стимулювання кристалізації застосовують також іонізуюче випромінювання або механічну дію. Інший тип формування наноструктурних (кластерних) композитів можливий при гартуванні розплаву з швидкістю кілька нижче критичною, при якій встигають утворитися кристали розміром 5... 10 нм, занурені в аморфну матрицу. Такі наноккомпозити володіють унікальними механічними і магнітними характеристиками, що істотно перевершують такі для сплаву, як в аморфному, так і в кристалічному станах. Ще одна перспективна технологія – впровадження у затверділу плівку сплаву, що знаходиться на гартівному барабані, наночастинок тугоплавких сполук за допомогою форсунки. Такий метод можна віднести до наноккомпозитних технологій. Механічні властивості аморфно-нанокристалічних матеріалів також можуть бути істотно кращі, ніж для НКрМ та аморфних матеріалів. У деяких моделях навіть сам аморфний стан представляють у вигляді наноккомпозиту, в якому сильно спотворені нанокристали розміром близько 1 нм занурено в повністю розупорядковану матрицу. Отже, з'являється підстава розглядати МС як нанокластерні матеріали. Деякі об'ємні наноструктури створюють шляхом вирощування нанокристалічних шарів, плівок і покриттів на поверхні підкладки. Варіювання температури підкладки та режимів зростання дозволяє отримувати різні структури з характерними розмірами від часток нанометра до багатьох мікрон. Значну кількість металів та сплавів у наноструктурній формі можна отримати методом електролізу з відповідних електролітів. За оптимальних режимів електролізу метали, що осідають на катоди, мають

високу чистоту, оскільки при цьому відбувається селективне виділення певних іонів на електродах. Метод електроосадження з високою продуктивністю дозволяє отримати у нано структурному вигляді не тільки чисті метали, але й сплави, композитні системи з розміром зерна  $< 20$  нм. Головною метою при виборі режимів є створення умов, за яких швидкість утворення кристалічних зародків перевищує швидкість їх росту. Цьому сприяють висока густина струму і переривчасте його пропускання. За оптимальних режимів, характерних для певного хімічного складу, формуються беспористі плівки, які можуть мати макроскопічну товщину. Варіюючи умови електроосадження, хімічним складом електроліту та типом підкладки, вдається отримати пентагональні кристали ГЦК-металів (міді, нікелю тощо), заборонені законами класичної кристалографії. Розміри таких квазікристалів досягають одиниць і навіть сотень мікрометрів в особливих умовах зростання. Нано- і мікрокристали з симетрією п'ятого порядку мають низку специфічних структурних особливостей: у них порушений дальній порядок, вони містять дисклінації і двійникові межі розділу, в них заборонено ковзання дислокацій. Можна чекати, що квазікристали знайдуть застосування для виготовлення фільтрів, середовищ для зберігання газів, каталізаторів тощо. Надтверді матеріали. Надтвердими, зазвичай, вважають матеріали, які володіють твердістю за Віккерсом  $HV > 40$  ГПа. На додаток до високої твердості – здатності протистояти проникненню в них інших матеріалів або дряпанню їх останніми. Надтверді матеріали відрізняються високою міцністю на стискання та зрушення, великими модулями пружності, високою теплопровідністю і температурою плавлення, хімічною інертністю тощо. Такий набір властивостей являє велику цінність для багатьох практичних застосувань. Згідно іншому визначенню, надтвердими називають синтетичні матеріали, у яких твердість співставна з алмазом ( $HV = 115$  ГПа). Синтез цих матеріалів проводять в умовах високого тиску та підвищених температур. Традиційно ці матеріали формують на базі елементів, які створюють ковалентні зв'язки, що і забезпечує високі об'ємні модулі. Найбільш твердим вважають кубічні фази сполук на основі В-С-N (рис. 1.15).

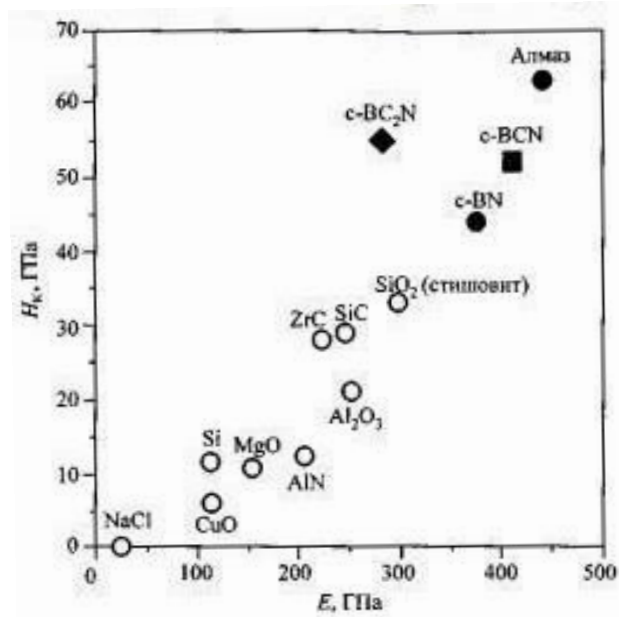


Рис. 1.15. Співвідношення між твердістю за Кнупом  $H_k$  та об'ємним модулем пружності  $E$  для низки матеріалів

Однак, синтезувати великі чисті кристали кубічного  $C_3N_4$ , який, згідно теоретичним оцінкам повинен мати об'ємний модуль пружності  $K_0 = 496$  ГПа, що перевищує модуль алмазу ( $K_0 = 446$  ГПа), і має дуже високу твердість, поки не вдалося. Останнім часом з'явилися повідомлення про супертверді покриття на основі модифікованих фулеренів  $C_{60}$ , проте в цілому завдання створення матеріалу з твердістю більше, ніж у алмазу, розглядається зараз скептично, і дослідники зосередили увагу на поліпшенні властивостей різних нітридів. Зокрема, пропонуються потрібні алмазоподібні системи В-С-Н. Альтернативою кубічному нітриду бору можуть служити нітриди металів (W, Os, Mo, Pt). Нітриди перехідних металів можуть володіти вищими об'ємними модулями, ніж самі ці метали, завдяки великим координаційним числом та направленим зв'язком. Для формування надтвердих сполук використовують гідростатичне та імпульсне пресування і пресування з лазерним нагрівом вихідного матеріалу. Для створення високого статичного тиску (до 30 ГПа) застосовують осередки, що містять певну кількість ковадл, симетрично розташованих щодо зразка (частіше всього 8). Температура в центрі може досягати 3000 К і найлегше забезпечується лазерним розігріванням. Високий імпульсний тиск та температуру створюють у контейнерах, симетрично оточених вибуховою

речовиною. Тиск в імпульсі досягає 100 ГПа, а температура 3500 К, після чого відбуваються швидке охолодження ( $\sim 10^8$  К/с) і фіксація фаз, що утворилися. Цими методами отримані алмазоподібні потрійні системи В-С-Н з твердістю та іншими механічними характеристиками навіть дещо вищими, ніж у кубічного нітриду бору. Азот утворює міцні ковалентні зв'язки, тому викликає інтерес синтез нітридів різних металів, зокрема Pt, Pd. Нітриди деяких перехідних металів мають об'ємні модулі вище, ніж самі метали. Так, для PtNKO= 372 ГПа, що зіставно з модулем для кубічного BN і на 100 ГПа вище, ніж у чистої платини. Зростання KO зумовлене утворенням направлених ковалентних зв'язків між атомами Pt і N, що підтверджується появою у такого матеріалу електричних властивостей напівпровідникового кристалу

Фізико-механічні властивості наноструктурованих матеріалів. Певний інтерес викликає специфіка фізико-механічних властивостей НМ. Співвідношення Холла-Петча, отримане в припущенні дислокаційних механізмів пластичної течії і бар'єрної дії меж зерен, в області  $d < 10$  нм перестає виконуватися. Деякі причини цих відхилень ясні (блокування механізмів дислокацій, збільшення ролі дифузії точкових дефектів і зерно граничного прослизання). Проте вичерпного пояснення цим явищам поки не знайдено. Інша проблема полягає у зниженні ресурсу пластичності (деформації до руйнування) у міру зменшення  $d$ . Оптимальна термообробка частково виправляє положення, але при виборі режимів отримання НМ доводиться вдаватися до компромісів у виборі між високою міцністю на розрив і достатньою в'язкістю руйнування. Важливою характеристикою конструкційних матеріалів є чутливість напружень до швидкості відносної деформації. Зазвичай її описують за допомогою коефіцієнта швидкісної чутливості

$$m = \frac{\partial \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \text{ або } m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (1.9)$$

Для НКрМ є типовими невисокі значення  $m$  ( $10^{-3} \dots 10^{-4}$ ). Цього не вистачає, щоб подавити локальні нестійкості зсуву. Це призводить до низьких значень деформації, що накопичується до руйнування, і в'язкості руйнування  $K1c$ . Однак в міру зменшення зерна величина  $m$  в ГЦК- і ГПУ-металах демонструє

тенденцію до зростання. У ОЦК-металах такої закономірності не спостерігається, очевидно, внаслідок відмінності у механізмах деформації. Однією з ознак цих відмінностей є набагато менші активаційні об'єми  $\gamma$ , що характеризують деформацію в ОЦК-металлах, в порівнянні з такими у ГЦК-ГПУ-структурах. Подрібнення зерна у ГЦК-металах спричиняє зростання  $\tau$ , про що свідчить зменшення  $\gamma$  (рис. 1.16). Відповідно до оціночного виразу  $\gamma = Vb^3kT/ntGu$ , де  $V$  – безрозмірний коефіцієнт близький до 1;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютна температура. Стаціонарна повзучість НКрМ підкоряється загальним закономірностям, що зводяться до співвідношень типу (1.9) з відповідними константами. Залежність  $\epsilon$  від розмірів зерна  $d$  добре апроксимується степеневою функцією з показником  $p$  від -2 (як у теорії Набарро-Херрінга) для  $d > 20...15$  нм до -3 (як в повзучості Кобла) для  $d < 10$  нм. Показник ступеня  $p$  варіюється від 1 до 5. У разі сильної нерівноважної початкової структури в НКрМ можливе зростання зерна на десятки відсотків після  $N = 10^6$  циклів з амплітудою напружень на 20...30 % нижче за статичну межу текучості. При малій кількості циклів ( $N < 10^4$ ) наноструктурний стан призводить до зростання межі втоми Ti і Al-Mg-сплавів у порівнянні з мікрокристалічними аналогами, тоді як при  $N > 10^6$  циклів ця різниця зникає.

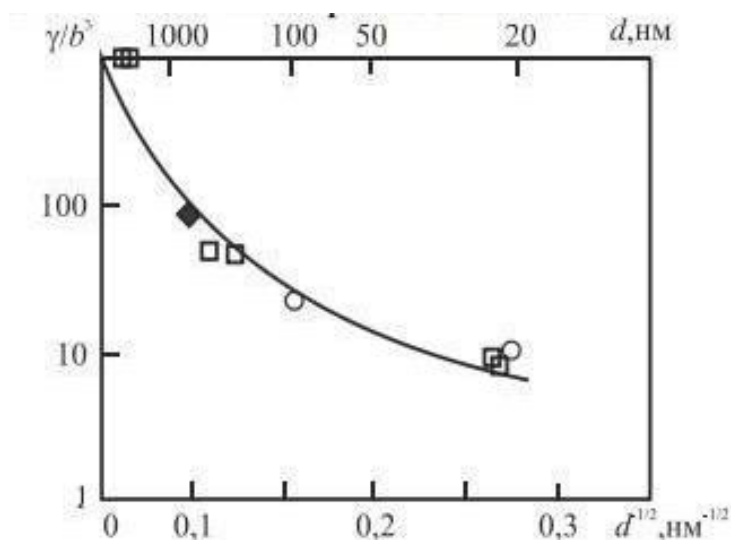


Рис. 1.16. Залежність активаційного об'єму (нормованого на  $b^3$ ) від розмірів зерна  $d$  у Cu та Ni

У деяких високолегованих сталей, переведених в наноструктурний стан, спостерігають поліпшення втомних характеристик. Проте деякі вуглецеві сталі, навпаки, демонстрували підвищення швидкості проростання втомних тріщин та зниження  $K_{Ic}$ . Отже, однозначного висновку про користь сильного подрібнення зерна для збільшення втомної міцності зробити поки що важко.

Стабільність структури та властивостей НКрМ. Важливим аспектом наноматеріалів є забезпечення стабільності їх структури і властивостей у часі, оскільки майже всі НМ (виключаючи супрамолекулярні структури) знаходяться в умовах, далеких від термодинамічної рівноваги. Причини цього різноманітні та поки недостатньо вивчені. Ймовірно, що велика частка атомів, які знаходяться у межах зерен та потрійних стиках, нерівноважний розподіл домішок і елементів у сплавах, існування метастабільних фаз, великі внутрішні напруження і мікро спотворення, надмірна концентрація точкових дефектів сильно збільшують вільну енергію Гіббса. Нагрів, деформація, радіаційні дії та інші зовнішні чинники ведуть до релаксації структури, рекристалізації, прискорення дифузії, фазових перетворень, твердотільних квазі хімічних реакцій тощо. Це може викликати часткове або повне зникнення властивостей, обумовлених нано структурним станом матеріалу. Подібні явища необхідно враховувати для конструкційних та функціональних матеріалів, виробів на їх основі, у каталізаторах, біомедичних субстанціях тощо. Явища релаксації в НКрМ мають свою специфіку і впливають на властивості набагато сильніше, ніж у традиційних матеріалах. Найбільш вивчений прояв термочасової нестабільності НМ рекристалізація і зростання зерен, які відбуваються тим швидше, чим вище температура. У разі дрібних зерен ( $d < 10$  нм) помітне збільшення  $d$  може відбуватися за декілька діб навіть при кімнатній температурі. Для стабілізації НКрМ їх піддають відпалу або старінню. Кінетика зростання зерна у першому наближенні підкоряється експоненціальному або степеневому закону типу  $d \sim t^{1/n}$ , де  $n$  для різних матеріалів і умов відпалу варіюється від 2 до 10. Разом із зростанням зерен може упорядковуватися і зменшуватися товщина меж та мікро спотворень, що спричиняє зміну фізико-

механічних властивостей матеріалу. Оскільки співвідношення Холла-Петча зазвичай втрачає силу при  $d < 20\text{...}50$  нм, зростання зерен в цій області часто не супроводжується порушенням механічних властивостей. Навпаки, є численні приклади (рис. 1.14), коли відпал істотно погіршує міцнісні характеристики. Частково це може пояснюватися тим, що у ряді структур вільна енергія Гіббса залежить немонотонно від  $d$  і має мінімум в районі  $d < 10\text{...}20$  нм. В НКрМ суттєво проявляються особливості фазових перетворень. Велика питома поверхня нерівноважних меж, наявність пересичених твердих розчинів та внутрішніх напружень можуть сильно змінити умови існування фаз, положення ліній рівноваги на фазових діаграмах і в цілому стабільність та присутність у матеріалі тих або інших фаз. Тому в процесі відпалу або старіння НКрМ можуть відбуватися аномальні зміни їх фазового складу. Зовнішні механічні напруження сприяють прискоренню дифузійних процесів, релаксації і зростанню зерен, що вимагає окремого обліку, але ці процеси поки мало вивчені на нанорівні. Ще менше інформації про стабільність НКрМ в умовах дії інших фізико-хімічних чинників (магнітних і радіаційних полів, зовнішнього середовища та ін). Процеси релаксацій у НКрМ протікають часто за іншими механізмами, ніж у традиційних матеріалах. Зокрема, низькоінтенсивні та мало дозові радіаційні, магнітні та різні комбіновані дії можуть селективно стимулювати такі твердотільні квазіхімічні реакції і різні канали релаксації структури, які не активуються термічною обробкою. Це відкриває принципово нові шляхи отримання матеріалів і їх станів за допомогою створення нерівноважної нанокристалічної структури з подальшим переходом у стабільний стан при керованій дії зовнішніх чинників. Механізми деформації та руйнування НКрМ. Ю.І. Головіним встановлено низку особливостей атомних механізмів деформації. 1. В НКрМ дислокації не можуть відіграти такої великої ролі в механічній поведінці, як у грубозернистих матеріалах з кількох причин. Малі розміри зерна  $d$  блокують роботу джерел дислокацій, починаючи з  $d < 10$  нм. У крупніших зернах мала кількість дислокацій не дозволяє створювати значні скупчення, які забезпечують підвищення напружень поблизу ядра

дислокацій. Критична рівноважна відстань між однойменними дислокаціями в скупченні має той же порядок, що й критичний розмір джерела Франка-Рідала  $\sim Gb/\tau$ . При максимально можливих напруженнях ( $\tau = 0,1G$ )  $l_c = 10b$ , так що при  $d = 5...10$  нм у зерні не може знаходитися більш, ніж дві дислокації. 2. Велика кількість широких розпушених меж в НКрМ полегшує дифузійні механізми пластичності, прослизування та повороту зерен, внаслідок чого вони стають конкурентноздатними по відношенню до мод дислокацій при  $d < 50...100$  нм. 3. Часткова релаксація та анігіляція межзеренних меж під навантаженням сприяють утворенню зерен, витягнутих у напрямі дії зовнішніх напружень, що дає внесок до деформації. 4. Для кристалічних ГЦК-металів характерне зниження вірогідності двійникування при зменшенні розмірів зерна, швидкості деформації та збільшенні енергії дефекту упаковки і температури. Це призводить до домінування ковзання при квазі статичних випробуваннях. В області  $d < 100$  нм починає спостерігатися деформація двійникуванням. Цей ефект поки не знаходить вичерпного пояснення. Введення нано двійників у мідь шляхом холодної деформації з подальшим низькотемпературним відпалом забезпечує підвищення межі текучості з одночасним зростанням деформації до руйнування. При цьому електроопір міді збільшується, оскільки когерентні двійники, на відміну від звичайних меж зерен у НКрМ, слабо розсіюють потік електронів. Таке поєднання високих міцносних та електричних властивостей приваблює для різних електротехнічних застосувань. Деформаційне двійникування у ГЦК-металах з великою енергією дефектів упаковки (Al, Ni, Si), що виявлено при зменшенні розмірів зерна в області  $d < 100$  нм, створює перспективу одночасного підвищення межі текучості, міцності і деформації до руйнування після спеціальних термомеханічних обробок. Межі зерен та потрійні стики відіграють визначальну роль у формуванні властивостей НКрМ. Вони можуть мати велику товщину, бути дуже розупорядкованими і нерівноважними. Загальною тенденцією при зменшенні розмірів зерна у НКрМ є зміна механізмів переважно дислокаційної пластичності на дислокаційна, що особливо яскраво проявляється у ГЦК металах. При цьому зростає роль



точкових дефектів, поворотів і прослизування зерен, а в деяких випадках – двійникування.[42-45]

### **Висновки до першого розділу**

Аналіз літературних джерел дозволив класифікувати різні види наноматеріалів. Серед всіх видів докладно розглянуто:

- кластери
- наночастинки
- нанопорошкиописнаи

методи їх отримання та зроблена оцінка їх розмірів описана їх консолідація об'ємних наноструктурпродемонстрована залежність механічних параметрів матеріалів від розміру зерен нанопорошків

## **РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБЛАДНАННЯ, ПРИНЦИПІВ ЙОГО ДІЇ ТА ПРОВЕДЕННЯ ТЕСТОВИХ ЕКСПЕРИМЕНТІВ**

### **2.1 Опис вакуумної установки УВН-74**

Для нанесення наноматеріалів ми використовуємо вакуумну установку УВН-74 яка складається з таких компонентів:

- Робоча камера
- Дифузійний насос;
- Форвакуумний насос;
- Нагрівач;
- Спектрометр;
- Високо частотний генератор;
- Пульт управління ;
- Механізм з двигуном для обертання заготовок;
- Вакуумметр;
- Система водяного охолодження

Схема цієї установки зображена на рис.2.1.

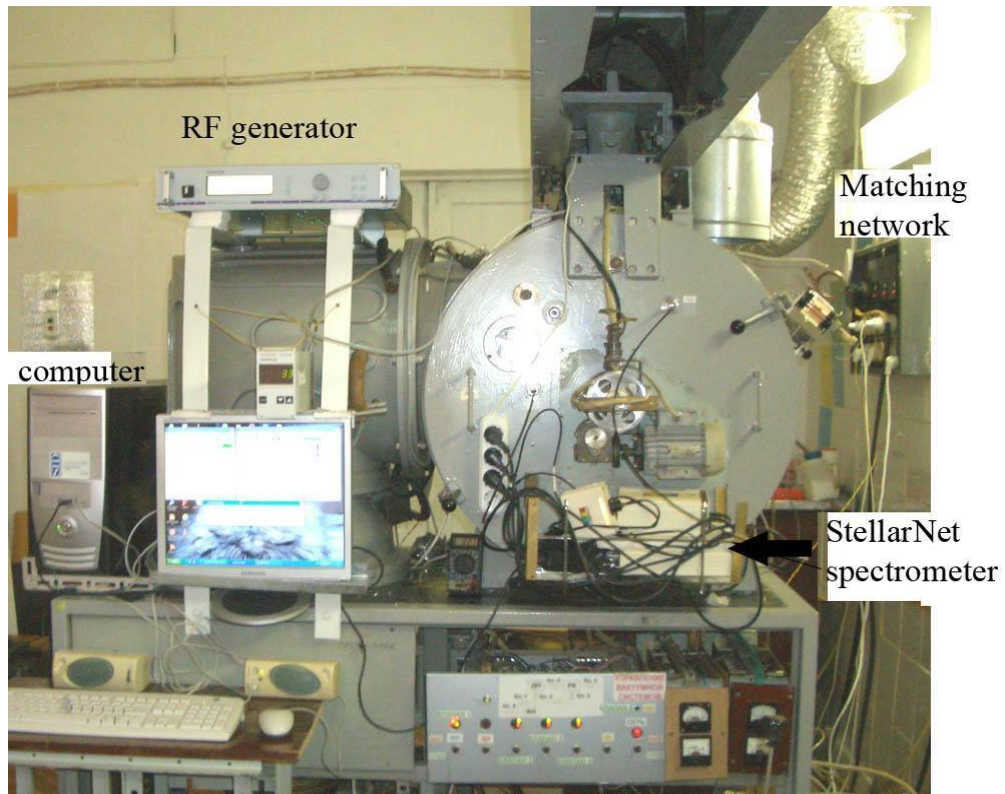


Рис.2.1 Зображення установки УВН-74ЛП32

Високий вакуум досягається за 60 хвилин. 2 електронних і 1 резистивний випаровувачі. Кількість підкладок розміром  $60 \times 48 \times 0,6$  мм<sup>3</sup> – 40 штук за один цикл. Швидкість нанесення від 5 до 10 нм за хвилину.

Габарити  $1500 \times 2710 \times 2150$  мм<sup>3</sup>. Вага 1250 кг.

Як вже було сказано на цій установці росташовані 2 електронні та 1 резистивний нагрівачі ще через нагрівачі проведена магістраль охолодження для охолодження при потребі нагрівачі це зображено на Рис.2.2.

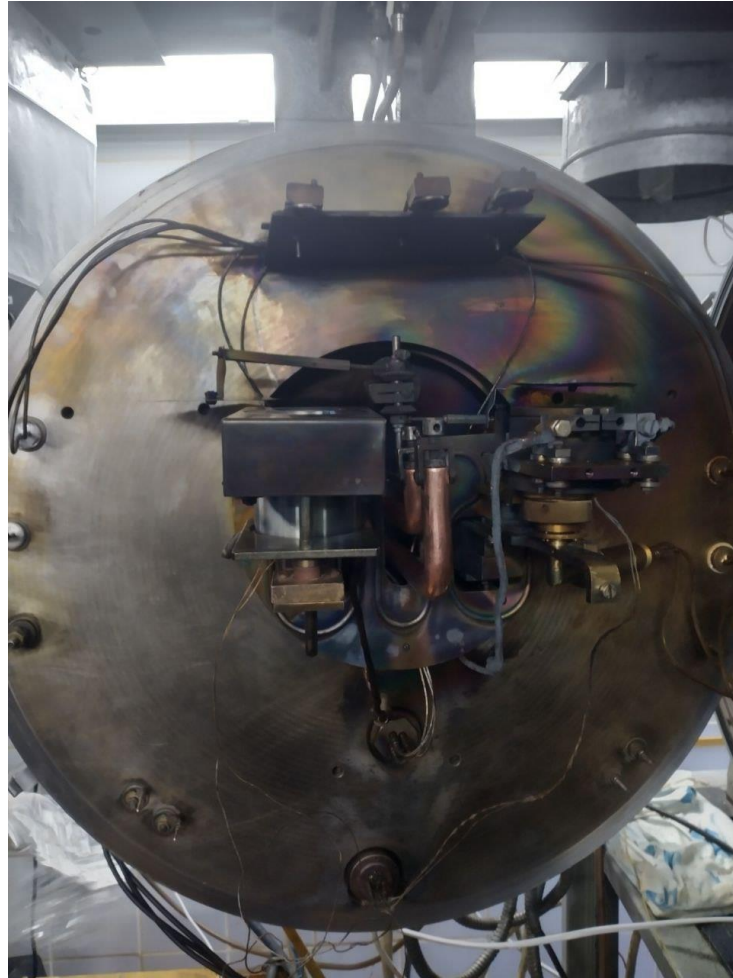


Рис.2.2 Зображення нагрівачів на установці УВН-74ЛП32

Робоча камера має циліндричну форму її об'єм становить об'єм 0,35 м<sup>3</sup> головною перевагою її те що за її великого об'єму вона може працювати с зразками великого розміру фото камери приведено на рис.2.3.

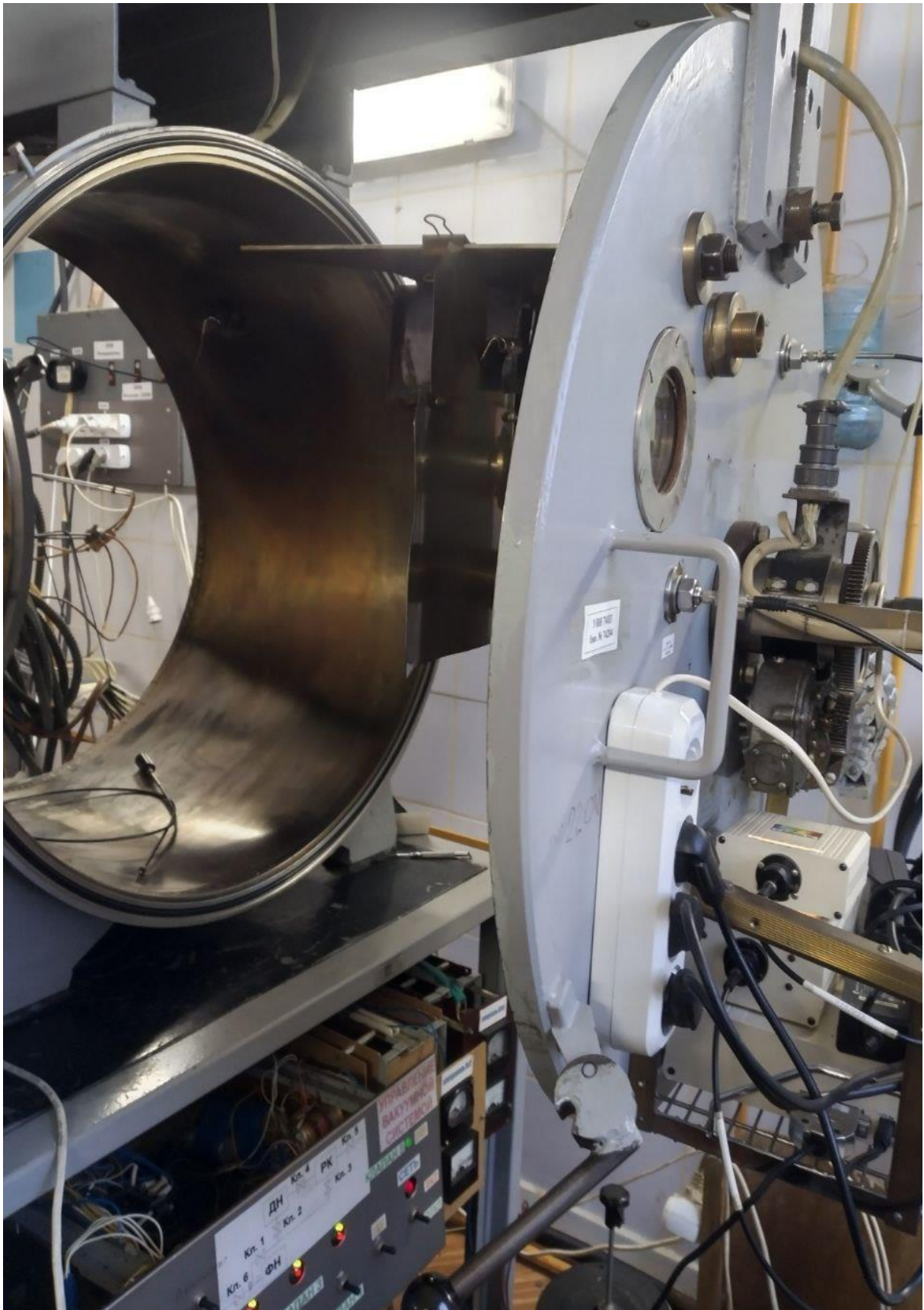


Рис.2.3 Зображення робочої камери в повністю відчиненому стані

Головна функція високо частотного генератора полягає в очищенні стінок камери від часток які були накопичені під час попередніх експериментів.Ці

операції робляця для того що запобігти погіршенню вакууму у робочій камері оскільки ці частки можуть відділятися від стінок камери підчас наплення що погіршить кінцеву якість плівки. Його зображення продемонстровано на рис2.4



Рис2.4 Зображення високо частотного генератора

Головна функція високо частотного генератора полягає в очищенні стінок камери від часток які були накопичені підчас попередніх експериментів. Ці операції робляця для того що запобігти погіршенню вакууму у робочій камері оскільки ці частки можуть відділитися від стінок камери підчас наплення що погіршить кінцеву якість плівки

Ще в цій установці є насоси двох типів один форвакуумний інший дифузійний. Дифузійний насос використовують для відкачки повітря з робочої камери та т для створення первинного вакууму а форвакуумний насос використовуються для переходу на дуже високий вакууму.

Ще на цій установці встанований спектрометр для моніторингу спектру на всьому відрізці експерименту. Схема установки зображена рис 2.5

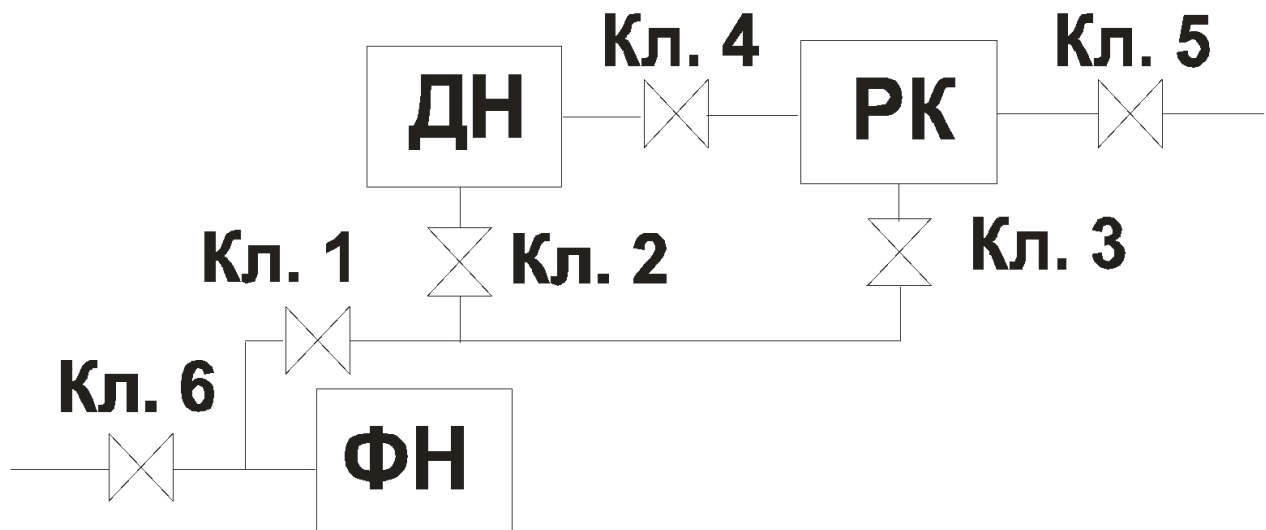


Рис 2.5 Схема установки УВН-74

ДН- дифузійний насос, ФН - форвакуумний насос, РК - робоча камера.

## 2.2 Напилення плівки та відпал РТФЕ+Ag на склі на повітрі та вакуумі

Напилення відбувається в вакуумі при тиску приблизно  $3,2 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. та температури до  $300 \text{ C}^0$  після напилення ми вимірюємо спектр та залишаємо зразок охолоджуватися після цього починається процес відпалу зразка в даному випадку на повітрі. Під час процесу відпалу проводиться моніторинг за :

- Температури;
- Тиску;
- Спектру;
- Часу;
- Напруга;
- Потужність;
- Струм;
- Опір.

Всі ці дані ми конспектуємо в таблицю зразок таблиці проілюстровано в таблиці 2.1

Таблиця 2.1. Приклад заповнення таблиці відпалу зразка з плівкою PTFE+Ag на повітрі

Час	Напруга, В	Струм, А	Потужність, Вт	Опір, Ом	Температура, °С	Тиск, мм рт.ст	Ім'я файлу спектра
13.30	5	0.10	0.5	50	12	760	001.trm
13.35	10	0.20	2	50	14	760	002.trm
13.40	15	0.28	4.2	53.57	21	760	003.trm
13.45	20	0.39	7.8	51.28	35	760	004.trm
13.50	25	0.48	12	52.08	56	760	005.trm
13.55	30	0.56	16.8	53.57	80	760	006.TRM
14.00	35	0.64	22.4	54.69	103	760	007.TRM
14.05	40	0.72	28.8	55.56	125	760	008.TRM
14.10	39	0.70	27.3	55.71	148	760	009.TRM
14.20	39	0.7	27.3	55.71	150	760	011.TRM
14.25	39	0.7	27.3	55.71	150	760	012.TRM
14.30	39	0.7	27.3	55.71	150	760	013.TRM
14.35	39	0.7	27.3	55.71	151	760	014.TRM
14.40	39	0.68	26.52	57.35	151	760	015.TRM
14.45	39	0.68	26.52	57.35	150	760	016.TRM
14.45	1	1	0	0	150	760	017.TRM
14.48	0	0	0	-	100	760	018.TRM
14.52	0	0	0	-	50	760	019.TRM
14.54	0	0	0	0.0		760	
15.00	0	0	0	0.0		760	

Після того як дані були зібрані ми починаємо створення графіку зміни спектру зразка плівки з PTFE+Ag у повітрі

**“Додаток А”**

Відпал зразків в вакуумі проходить по такій же методиці тіль стовпчик тиску змінюється

Таблиця 2.1. Приклад заповнення таблиці відпалу зразка

Час	Напруга , В	Стру м, А	Потужність ,Вт	Опір	Температур а, оС	Тиск, мм рт,ст	Ім'я Файла спектру
				Ом			
10:45	10	0,19	1,9	52,63	18	Початок відсмоктуванн я	001.TRM
10:50	10	0,19	1,9	52,63	21	7,2*10-2	002.TRM
10:55	10	0,19	1,9	52,63	30	5,3*10-2	003.TRM
11:10	20	0,36	7,2	55,55	50	7,6*10-5	004.TRM
11:12	20	0,36	7,2	55,55	70	6,5*10-5	005.TRM
11:15	25	0,44	11	56,81	80	6,0*10-5	006.TRM
11:20	30	0,5	15	60	111	5,7*10-5	007.TRM
11:25	30	0,5	15	60	140	5,5*10-5	008.TRM
11:26	26	0,44	11,44	59,09	150	4,9*10-5	009.TRM
11:30	27	0,445	12,015	60,67	150	4,8*10-5	010.TRM
11:35	27	0,445	12,015	60,67	150	4,2*10-5	011.TRM
11:40	27	0,445	12,015	60,67	150	4,7*10-5	012.TRM
11:45	0	0	0	0	150	4,9*10-5	013.TRM
12:00	0	0	0	0	60	3,6*10-5	014.TRM
12:15	0	0	0	0	30	4,5*10-5	015.TRM
13:30					20	Air	016.TRM

Після того як дані були зібрані ми починаємо створення графіку зміни спектру зразка плівки з PTFE+Ag у вакуумі

“Додаток Б”



Одною з цікавостей є те що якщо ми порівнемо два спектри відпалу зразків плівки в додатку А Збудований графік за допомогою даних які ми зібрали під час відпалу зразка плівки PTFE+Ag на повітрі та в вакуумі навіть при однаковій температурі ми зможемо побачити різницю бо відпал в не герметичної камери є менш доцільною бо зразок стає з домішками мікро частинок які були в повітрі де проходив експеримент  
“Додаток В”

### **Висновки до другого розділу**

В цьому розділі було розглянуто складові частини вакуумної установки УВН-74 та описані їх функціональні властивості.

Було описано послідовність дій при проведенні серій експериментів для підвищення якостей отриманих матеріалів.

Було проведено порівняння відпалу плівок PTFE+Ag на повітрі та в вакуумі .

За результатами порівняння спектрів було обрано найкращий спосіб відпалу плівок

## **РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ НАНЕСЕННЯ ТЕФЛОНОВОГО ПОКРИТТЯ НА ТКАНИНИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

### **3.1 Технологія електро наплення**

Сучасна промисловість та наукова сфера використовують широку гаму новітніх синтетичних матеріалів. Серед них важливе місце займають матеріали з унікальними захисними властивостями. Багатьом критеріям, що висуваються до таких матеріалів, відповідає політетрафторетилен (ПТФЕ). ПТФЕ використовується як антикорозійне покриття [46], комбіноване антикорозійне та антибактеріальне покриття [47], багатообіцяюче покриття для стентів у кардіології [48]. Важливим завданням є створення високопродуктивних технологій нанесення ПТФЕ на різноманітні поверхні.

Покриття з ПТФЕ на тканинах є одним із методів отримання гідрофобних/супер гідрофобних властивостей. Однак повітропроникність тканин з тефлоновим

покриттям, виготовлених традиційними методами нанесення, значно погіршується. Технологія електро напилення [49] дозволила створити чистий шар покриття з ПТФЕ на будь-яких підкладках, а для отримання гідрофобних/супер гідрофобних властивостей необхідний наступний процес спікання. У цій роботі віскозні тканини з ПТФЕ-покриттям спочатку готували за допомогою технології електроопалення, а потім стабілізували після 10-хвилинного процесу спікання з різними температурами в діапазоні від 150 °С до 210 °С. Були досліджені морфологія, гідрофобність, повітропроникність і водовіддача віскозних тканин з ПТФЕ покриттям, а також хімічна сумісність між мікрочастинками ПТФЕ і віскозною тканиною. При підвищенні температури спікання шар покриття ПТФЕ на віскозній тканині ставав фізично сильнішим, що відповідало зниженій повітропроникності. Тільки коли температура спікання дорівнює або перевищує 190 °С, була виявлена стабільна гідрофобність віскозної тканини з РТФЕ покриттям. Коли температуру спікання підвищили від 190 °С до 210 °С, гістерезис контактного кута віскозної тканини з гідрофобним РТФЕ-покриттям зменшився з 9,2° до 3,4°, а одностороння передача вологи підвищилася.

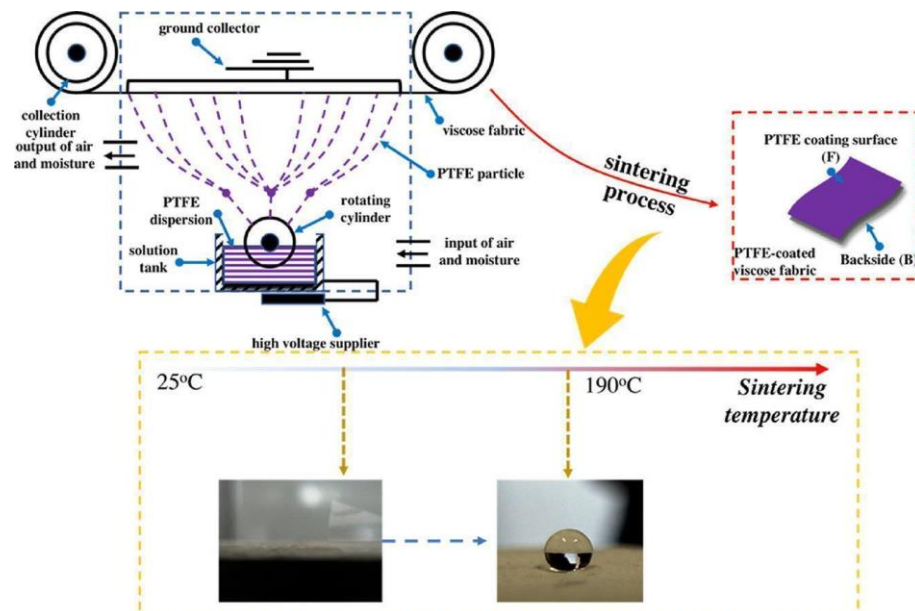


Рисунок 3.1 - Схематичне зображення запропонованої авторами технології електроопалення. [50]

Однак ця технологія потребує додаткових високотемпературних технологічних операцій спікання отриманого покриття при температурі 210°C.

Розроблена новітня високопродуктивна вакуумна технологія нанесення покриттів з політетрафторетилен (ПТФЕ) дозволяє отримати високоякісні покриття без застосування додаткових технологічних процесів.

### **3.2 Особливості вуглецевої тканини та преспективи розвитку**

Інтерес до тканин на основі вуглецевих сорбентів пов'язаний в першу чергу з можливістю їх використання в якості медичних ранових пов'язок. Хоча на сьогоднішній день існує велика кількість удосконалених методик запобігання рановим інфекціям, ризик інфекційних ускладнень залишається досить високим. Згідно статистики до 75 відсотків летальності складає внесення інфекції в ранові зони. Активовані волокнисті вуглецеві сорбенти (АВВС) можуть поглинати різноманітні біологічно активні речовини з поверхні рани. Тому використання таких сорбційних вуглецевих матеріалів дозволяє прибирати бактеріальні токсини, що сприятиме швидкому загоєнню ран. Але головною проблемою при застосуванні цього матеріалу є його крихкість та властивість розсипатися в процесі накладання пов'язки.

Серйозною задачею є підвищення міцності аплікаційних вуглецевих композитів. Один з варіантів створення перев'язувальних матеріалів на основі вуглецевих волокнистих сорбентів був запропонований в патенті. Перев'язувальний засіб містить АВВС з сорбційною поверхнею більш ніж 1800м<sup>2</sup>/г. Дана модель побудована за принципом шаруватих конструкцій і складається з чотирьох шарів. Для безпосереднього контакту з шкірою використовують перший шар з тонкої перфорованої тканини. Другий абсорбційний шар – це вуглецевий волокнистий матеріал з високим ступенем активації. Третій шар представляє собою плівку, що забезпечує водонепроникність, паралельно фіксуючи матеріал на шкірі. Четвертий шар з гідрофільного матеріалу, товщиною більш ніж 2 мм, створює абсорбційну поверхню і може слугувати охолоджувачем у разі опікових ран.

Доклінічні дослідження властивості вуглецевої тканини показали можливість її використання в безпосередньому контакті з поверхнею рани. Отже, необхідність додаткового прошарку між раною та вуглецевою тканиною зникає. Щоб вуглецева тканина могла застосовуватися без додаткових матеріалів, можна скористатися технологією нанесення спеціальних нанопокриттів, що дозволять зміцнити одну з поверхонь тканини не втративши абсорбційної властивості другої поверхні.

Якщо розглядати технологію створення покриття, яке виходить за межі наносферного діапазону, то це звичайно дозволить збільшити механічні властивості матеріалу, але при цьому абсорбційні властивості або значно зменшаться, або зникнуть взагалі. Це можна пояснити тим, що всередині АВВС зникнуть спеціальні комірки, в які потрапляють біологічно активні патогени, що призводять до інфекційних заражень вражених ділянок тіла. Існування таких комірок є основою того лікувального ефекту, що надає АВВС. Простою мовою для пересічної людини це можна пояснити так. Бактеріальний патоген «втягується» всередину такої комірки і завдяки властивостям матеріалу залишається всередині неї подібно «тюремному ув'язненню». Згідно проведених мікробіологічних досліджень, цей небезпечний об'єкт при жодних умовах не покидає своєї «в'язниці» і залишається в ній на весь термін своєї життєдіяльності. Саме ця унікальна властивість АВВС, яка не може бути повністю пояснена на сьогоднішній день, стала причиною пошуку рішення механічної стабілізації однієї з поверхонь тканини. В зв'язку з цим були проаналізовані різні методи нанесення шарового покриття нано- та мікродіапазону. Ідея полягала в тому, щоб створити зв'язуючу поверхню лише для вуглецевих волокон та залишити порожнини для захоплення біологічно активних частинок. Розглядалася можливість створення двовимірної наносітки з армуючого матеріалу, на який можна було б наносити суцільний шар матеріалу, що підвищує міцність. Але така технологія здавалася досить складною, тим більш, що для цього необхідно було розробити методику нанесення наносітки з матеріалу, що має антисептичні властивості, такі як

срібло та цинк. Але така технологія здавалася досить складною, тим більш, що для цього необхідно було розробити методику нанесення наносітки з матеріалу, що має антисептичні властивості, такі як срібло та цинк. На попередні дослідження, що проводилися з використанням вакуумної установки, що описувалася в попередньому розділі, виявили труднощі по нанесенню нанопокриття з цинку, хоча для наночастинок срібла досліди були досить успішними але створити певну геометрію нанесення срібного нанопокриття виявилось складно.

### 3.3 Інноваційний метод нанесення тефлону на тканину

Розроблена технологія базується на методі нагрівання сфокусованим електричним струмом, який також забезпечує електронну активацію полімеру, що випарувався. В якості базової вакуумної установки для реалізації розробленої технології була використана вакуумная установка УВН-74.

Електронний випаровувач-активатор живився від двох джерел живлення – одне забезпечувало розігрів вольфрамового кільцевого катоду, а друге подавало від'ємну напругу значенням 1 кВ. Регулювання струму електронного випаровувача - активатора здійснювалось завдяки регулюванню емісії електронів з катоду.

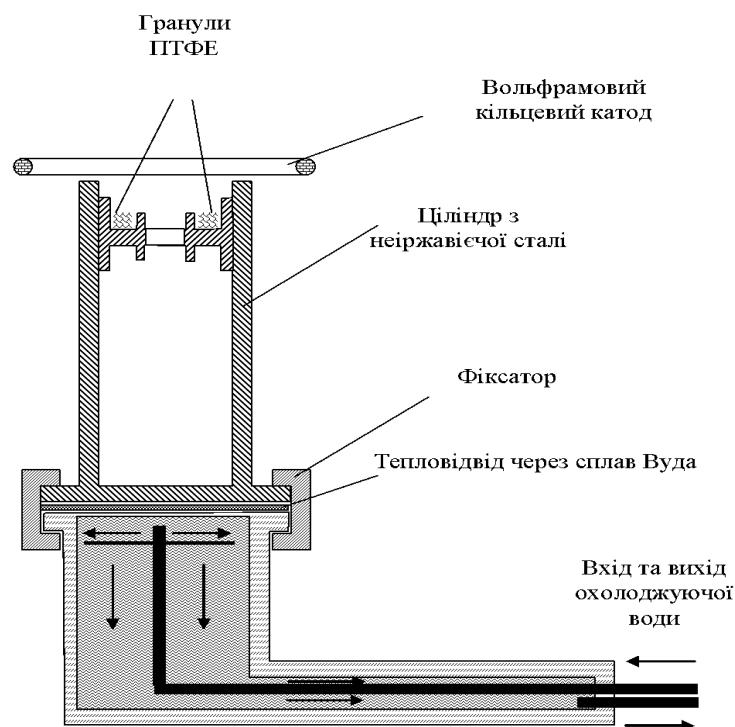


Рисунок 3.2 - Схематичне зображення конструкції розробленого електронного випаровувача - активатора.

Через те, що під час нагрівання ПТФЕ, його термічного розкладання та випаровування у вакуумі створюються не тільки частинки полімеру, що конденсуються на підкладку, але і неактивні пари і гази, було необхідно підтримувати такий тиск в камері, щоб забезпечити безперешкодний шлях частинок полімеру до підкладки з одночасним виділенням легких газоподібних продуктів розкладання полімеру. З іншого боку, нагрівання полімеру та ступінь його активації електронами виявляються пов'язаними через те, що обидва процеси керуються одним джерелом живлення. Для стабілізації температури випаровування з одночасним збереженням високого ступеня активації електронами застосовано водяне охолодження випаровувача.

Було досліджено поверхню нанесених по розробленій технології плівок ПТФЕ. Дослідження проводяться із застосуванням зондового атомно-силового мікроскопу Dimension 3000™ (NanoScope Technologies, Inc., США). Результати дослідження поверхні плівки ПТФЕ, нанесеного на пластину з полірованого кремнію, наведені на Рис. 3.

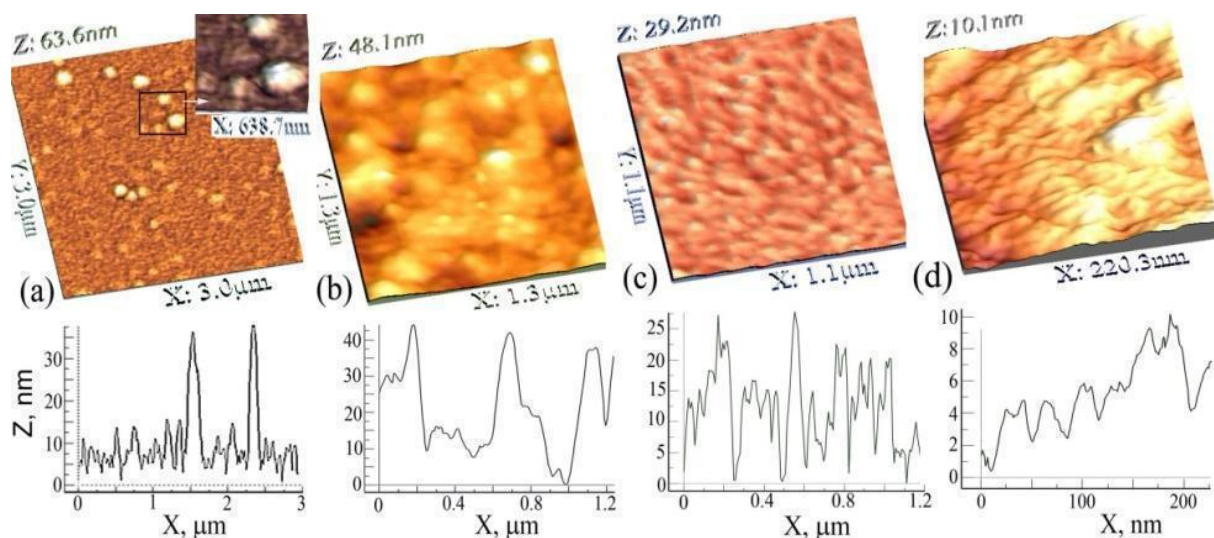


Рисунок 3.3 - Залежність рельєфу плівок ПТФЕ товщиною 50 нм, нанесених по розробленій технології від тиску у камері під час напорошення: (a)  $7 \times 10^{-3}$  мбар, вставка показує наночастинки на ділянці поверхні при додатковому збільшенні; б)  $3 \times 10^{-3}$  мбар; (c)  $1 \times 10^{-3}$  мбар; (d)  $4 \times 10^{-4}$  мбар .

Під час формування плівки ПТФЕ в умовах високого вакууму (тиск  $4 \times 10^{-4}$  мбар або менше) швидкість нанесення плівки складала 20 нм за хвилину, а плівкоутворюючі фрагменти полімеру, утворені його термічним розкладанням до їх конденсації на підкладці, були активовані хмарою електронів. Активація утворених фрагментів є подібною до активації, яка відбувається під час плазмової «полімеризації». Однак процес напорошення з електронною активацією відбувається при значно нижчому тиску, при якому можливе лише одне зіткнення між фрагментами на шляху до підкладки або таке зіткнення взагалі не можливе. Тиск газоподібних фрагментів ПТФЕ в камері підвищувався з підвищенням температури розігріву гранул ПТФЕ у випаровувачі-активатори. Вплив тиску на рельєф плівки PTFE представлено на Рис. 3. Плівки з шорсткою поверхнею висаджувалися при відносно високому тиску ( $7 \times 10^{-3}$  мбар), а швидкість осадження складала 40 нм за хвилину. Шорсткість становила близько 60 нм, а розмір структурних одиниць близько 100 - 300 нм. При тиску  $4 \times 10^{-4}$  мбар шорсткість становила 10 нм, а розмір структурних одиниць від 20 до 40 нм. При цьому плівка росте виключно на поверхні шляхом вторинної полімеризації, починаючи з механізму росту Вольмера-Вебера. Острівцева зростання за механізмом Вольмера-Вебера відповідає ситуації, коли частинки, що утворюють плівку, сильніше пов'язані між собою, ніж з підкладкою. У цьому випадку тривимірні острівці зароджуються та ростуть прямо на поверхні підкладки. При гетероепітаксія матеріалів, узгоджених за постійними ґратки, коли сума поверхневої енергії епітаксійної плівки та енергії границі поділу більша за поверхневу енергію підкладки, виникають острівці на поверхні. Збільшення товщини плівки призводило до формування плівки з режимом росту Странського-Крастанова (пошарово – острівцевий). Підвищення тиску змінило механізм росту плівки на комбінований: активні фрагменти стикалися в газовій фазі й утворювали наномікро-частинки, які конденсувалися на поверхні. Їх форма була близька до сферичної. Тиск фрагментів ПТФЕ під час напорошення є першим важелем контролю морфології поверхні. Однак підвищення тиску також призвело до

зменшення щільності плівок, що опосередковано свідчить про збільшення повітропроникності. Розроблена високопродуктивна технологія нанесення плівок ПТФЕ на підкладки. Швидкість нанесення складає від одиниць до десятків нанометрів за хвилину. Під час нанесення плівки можливо керувати її властивостями (щільність, повітропроникність). Таким чином, можливо спрогнозувати відмінні гідрофобні/супергідрофобні властивості таких покриттів при нанесенні їх на тканину. Оскільки тканина на мікроскопічному рівні представляє собою переплетення синтетичних або натуральних волокон. При використанні розробленої вакуумної технології частинки ПТФЕ мають дуже високу проникну здатність та будуть покривати тканинні волокна практично з усіх боків. При реалізації такої технології для покриття рулонів тканини необхідно виготовити лінійний випаровувач ПТФЕ та встановити систему подачі гранул ПТФЕ у випаровувач безпосередньо під час напорошення.

### **3.4 Напилення нано тефлону на PTFE+Ag**

Після того як ми зробили напилення та відпал прийшов час до перевірки змін властивостей тканини це ми робимо за допомогою оптичного мікроскопу фото зразка продемонстровано на рис 3.4



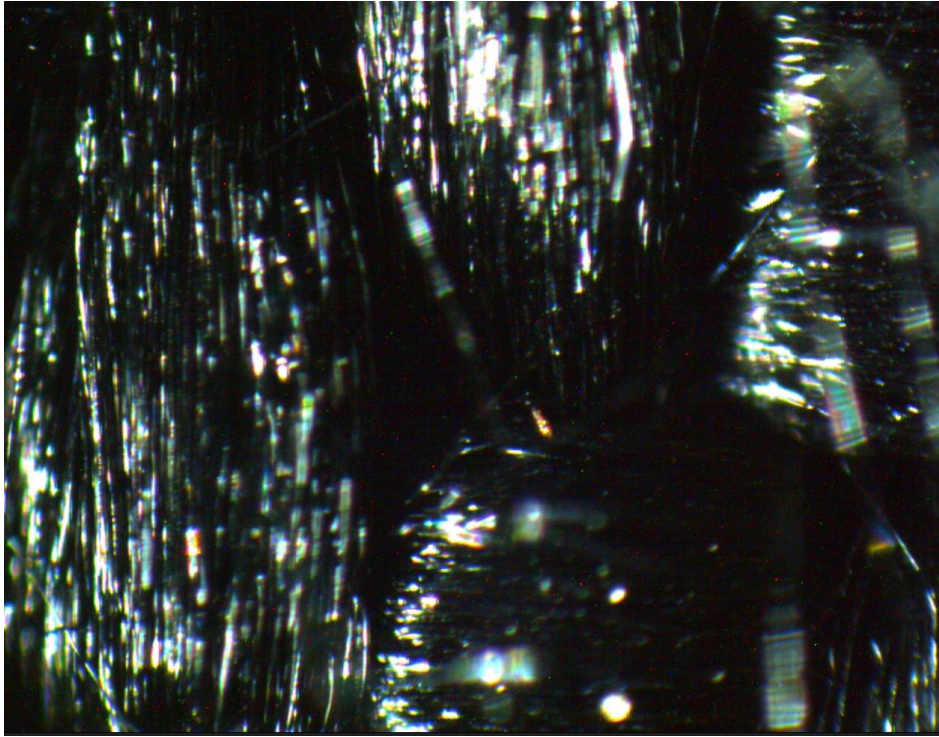


Рис 3.4 Вигляд тканини на яку було напилено 250 нм PTFE+Ag

Преше що ми зробили з тканиною це ми перевірили її гідрофобні можливості за допомогою шприцю з водою після нанесення води на тканину краплина води залишається на поверхності тканини та не в всмоктується волокнами такнини цим ми довели що тканина є гідрофобною фото цього проілюстровано на Рис 3.5

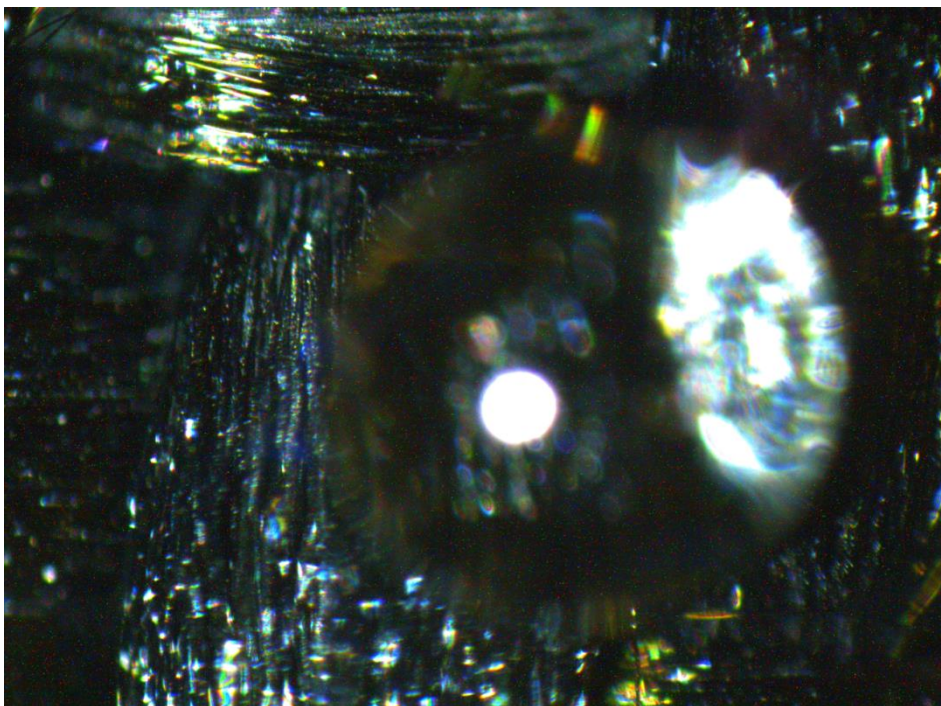


Рис 3.5 перевірка тканини з 250 нм шаром PTFE+Ag

Ми довели що після напилення та відпалу тканина набула гідрофобних властивостей.

Інший експеримент який був для нас дуже важливим є перевірка на роспорошення перевіряли це за допомогою шматочку прозорого клею на вантажу який притискає шматочок клею до тканини з однаковим зусиллям. Фото шматочку клею після контакту та притиснення тканини без наночасток тефлону показано на рис 3.6

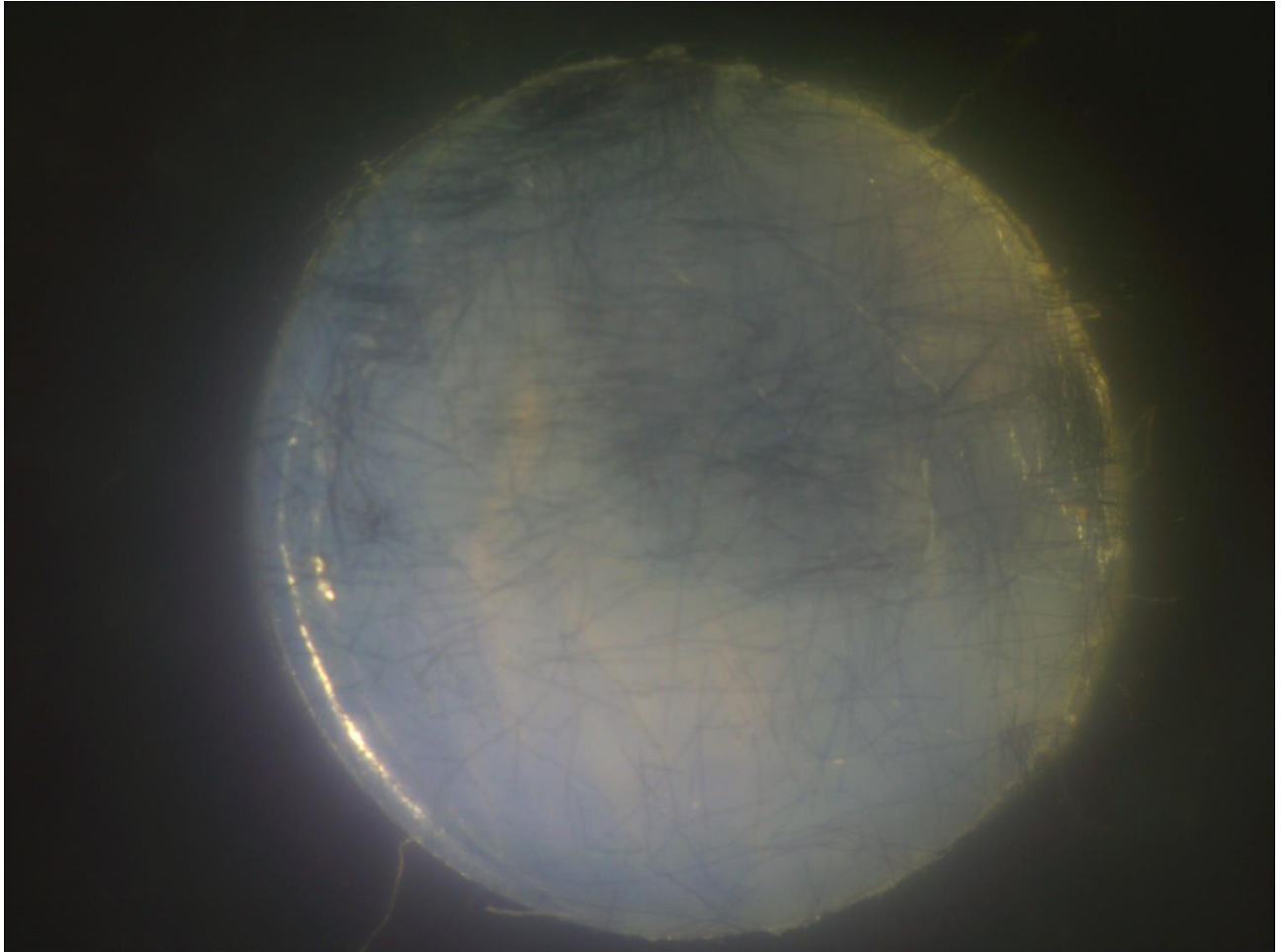


Рис 3.6 Вигляд шматочку прозорого клею після притиснення його до тканину без шару PTFE+Ag

Після цього ми повторили експеримент тільки тепер ми взяли тканину з наночастками тефлону. Це зображено на рис 3.7

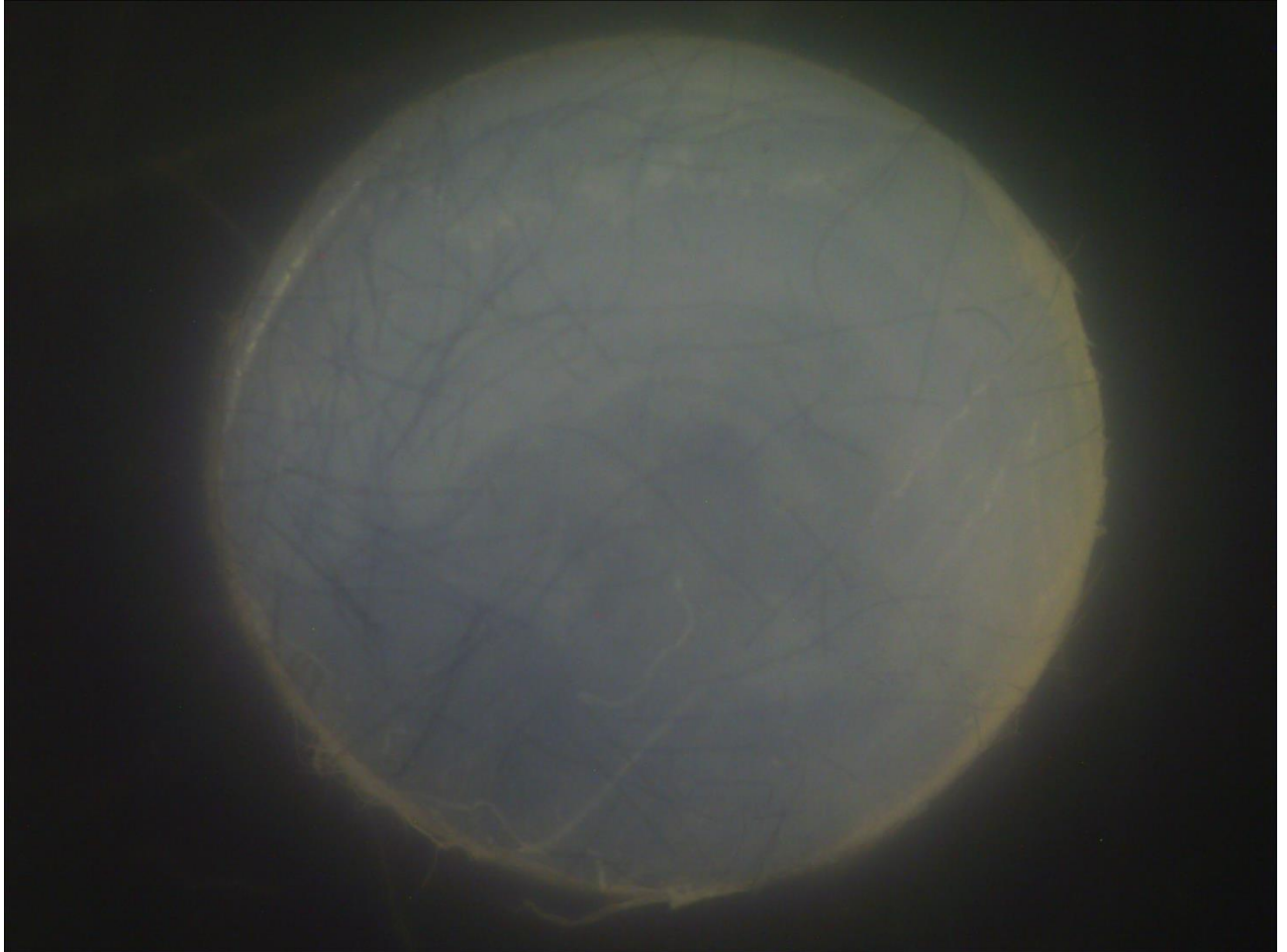


Рис 3.7 Вигляд шматочку прозорого клею після притиснення його до тканину з шаром PTFE+Ag

З рис 3.7 ми бачимо що кількість часток стало на багато менше і з цього ми робимо висновок що ми зменшили розпорошення вуглецевої тканини.

### **Висновки до третього розділу:**

Детальний аналіз методу електронапилення продемонстрував високу якість кінцевого покриття але таке покриття не дає можливість залишити проміжки для збереження абсорбції. Цей метод дозволяє створювати високу гідрофобність що є недоліком для вуглецевої тканини .

В якості об'єкту дослідження на яке наносилося нанопокриття використовувалася вуглецева тканина головним недоліком яке заважає використанню її в медичних цілях є розпорошеність. За допомогою вакуумного методу було створено нанопокриття що значно збільшило механічні

властивості тканини . При цьому за результатами проведеного дослідження абсорбційні властивості тканини не зазнали значних змін

## ВИСНОВКИ

Подана дипломна робота була присвячена створенню нанопокриттів на тканинах спеціального призначення . Актуальність обраної теми пов'язана з тим що вуглецеві тканини які мають високу ступінь абсорбції можуть бути використані в медичних цілях для загоєння ран в особливих умовах. Але головним недоліком є що такі тканини мають високу здатність до розпорошення що заважає їх широкому використанню в медицині . Єдиним методом вирішення цього питання є створення спец покриття яке буде задовольняти як потреба механічної міцності так і зберігання високої абсорбційної міцності. Проведені в результаті дослідження продемонстрували що з одним з методів нанесення нано покриттів є метод вакуумного напилення. Для нанесення нанопокриттів на тканину вуглецевої тканини була використана установка УВН-74 . Ми переставляємо дві технології напилення плівок PTFE+Ag на тканину і на основі цих даних ми робимо висновки що перший метод є масовим, простим у використанні та дешевим. Але кінцевий результат є далекий від ідеалу. Другий метод є більш важким але кінцевий результат є більш високої якості. Це пов'язано с ти що ми працюємо з дуже малими фракціями за рахунок цього матеріал є більш гнучким та якіснішим головний недолік другого методу є те що його не можливо назвати масовим але все залежить від об'єму робочої камери в яку ми завантажуюмо тканину.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чекман, І.С. Нанонаука: перспективи наукових досліджень / І.С. Чекман // Наука та інновації. – 2009. – Т. 5, №3. - С.89-93.
2. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения : учеб. пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов ; Международный Университет Природы, общества и человека "Дубна" Филиал "Угреша". – М., 2007. - 125 с.
3. Bergman E., & E. Feser (1999), Industry Clusters: a Methodology and Framework for National and Regional Development Policy in the US. In: Roelandt & Den Hertog (eds) (1999).
4. Boekholt, P. & B. Thuriaux (1999), Public Policies to facilitate clusters. Background,rationales and policy practices in international perspective. In: Roelandt & Den Hertog (eds) (1999).
5. Boekholt, P. & B. Thuriaux (1998), Overview of Cluster Policies in International
6. Perspective. Technopolis, The Hague: Ministry of Economic Affairs (forthcoming).
7. Ceglie, G. (1999), Cluster and Network Development in Developing Countries – The Experience of UNIDO. In: Roelandt & Den Hertog (eds) (1999).
8. DeBresson, Ch. (ed.) (1996), Economic interdependence and innovative activity,Aldershot: Edward Elgar.
9. DeBresson, Ch., & Xioping Hu (1999), Techniques to Identify Innovative Clusters.
- 10.New Approach and A Toolbox. In: Roelandt & Den Hertog (eds) (1999).
- 11.Dreijer, I., F.S. Kristensen & K. Laursen (1999), Studies of Clusters as a Basis for
- 12.Industrial and Technology Policy in the Danish Economy. In: Roelandt & Den Hertog (eds) (1999).
- 13.European Commission (1997), Second European Report on S&T Indicators, Part IV,Brussels/Luxembourg.
- 14.Feser, E.J., and E.M. Bergman (1997), National Industry Clusters: Frameworks for State and Regional Development Policy. In: Regional Studies, August 6, 1997.
- 15.Hagendoorn, J. & J. Schakenraad (1990), Interfirm partnerships and co-operative strategies in core technologies. In C. Freeman & L. Soete (eds.), Information technology and employment: An Assessment, Science Policy Research Unit, University of Sussex.
- 16.Jacobs, D. & A-P De Man (1996), ‘Clusters, Industrial Policy and Firm Strategy: Menu Approach’, in: Technology Analysis & Strategic Management, Vol. 8, no. 4, pp.425-437).
- 17.Kobayas N. Introduction in nanotechnology: TRAP, 2005; Volkov SV, Kovalchuk E. P., Ogenko VM, Reshetnik O. Nanochemistry, Nanosystems, Nanomaterials. K., 2008.

18. Rambida N. G., Berezkin AV Physical and chemical bases Nanotechnology 2008; Nanotechnology and nanostructures.
19. Teaching. manual. L., 2009; Elyseev AA, Lukashin AV Functional nanomaterials, 2010.
20. Gorbik P.P., Turov V.V. Nanomaterials and nanocomposites in medicine, biology, ecology. K., 2011.
21. Kovalenko IV, Lisin V. I., Andriyko O. Nanochemistry and Nanotechnology:
22. Teach. manual. K., 2014; Khoroshilova T. I., Chromyshev V.O., Ryabov SV, Chromysheva O. Nanochemistry.
23. to the goat. Melitopol, 2014; Boguslaev V.A., Kachan A. Ya., Kalinina N. E. etc. Nanomaterials and nanotechnology.
24. Training. Z., 2014; AFTHANDYANC E. G., Zazimko O. V., Lopatko K. G. Nanomaterial science: to the next. KH., 2015.
25. Zadvary O. M., Pasko O. O., Saltykov A. I. Fundamentals of Nanotechnology: Teaching method. manual. S., 2016.
26. Gorobets SV, Gorobets O. Yu., Gorbik P.P., Varovova IV Functional biological and medical nanomaterials. K., 2018.
27. Hubler, A. (2010). "Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays". Complexity.
28. Shinn, E. (2012). "Nuclear energy conversion with stacks of graphene nanocapacitors". Complexity. 24–27.
29. Elishakoff, I., D. Pentaras, K. Dujat, C. Versaci, G. Muscolino, J. Storch, S. Bucas, N. Challamel, T. Natsuki, Y.Y. Zhang, C.M. Wang and G. Ghyselinck, Carbon Nanotubes and Nano Sensors: Vibrations, Buckling, and Ballistic Impact, ISTE-Wiley, London, 2012, XIII+pp.421;
30. Lyon, David; et., al. (2013). "Gap size dependence of the dielectric strength in nano vacuum gaps". IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 1467–1471.
31. Saini, Rajiv; Saini, Santosh; Sharma, Sugandha (2010). "Nanotechnology: The Future Medicine". Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery. 32–33. .
32. Belkin, A.; et., al. (2015). "Self-Assembled Wiggling Nano-Structures and the Principle of Maximum Entropy Production".
33. Buzeafirst1, C.; Pachecofirst2, I. I.; Robbiefirst3, K. (2007). "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity". Biointerphases. 71-74.
34. Binnig, G.; Rohrer, H. (1986). "Scanning tunneling microscopy". IBM Journal of Research and Development.

35. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. (1985). "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene". 162–163. .
36. Adams, W. W.; Baughman, R. H. (2005). 1916. .
37. "Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties". Monthioux, Marc; Kuznetsov, V. (2006).
38. Royal Society and Royal Academy of Engineering. July 2004. Archived from the original on 26 May 2011. Retrieved 13 May 2011.
39. "Nanotechnology: Drexler and Smalley make the case for and against 'molecular assemblers'". Chemical & Engineering News. 37–42. 1 December 2003.
40. "Nanotechnology Information Center: Properties, Applications, Research, and Safety Guidelines". American Elements. Archived
41. Analysis: This is the first publicly available on-line inventory of nanotechnology-based consumer products". The Project on Emerging Nanotechnologies. 2008.
42. Productive Nanosystems Technology Roadmap
43. NASA Draft Nanotechnology Roadmap
44. Kai xin Xu, WenSun, LidaWanga, ZhengqingYanga, BohangLia, Yunsheng Mab, LiqiuZhaob, ChengheZhangb, ShihengMab, HaoxueHanb, GuichangLiu. Corrosion protection properties of Janus PTFE coatings in highly corrosive H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. Corrosion Science, Volume 207, October 2022, 110553  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110553>
45. Shuai Zhang, Xinjin Liang, Geoffrey Michael Gadd, Qi Zhao. A sol–gel based silver nanoparticle/polytetrafluorethylene (AgNP/PTFE) coating with enhanced antibacterial and anti-corrosive properties. Applied Surface Science, Volume 535, 1 January 2021, 147675.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147675>
46. Raymond N. Haddad, MD, Damien Bonnet MD, PhD, Jean-Marc Alsac MD, PhD, Sophie Malekzadeh-Milani MD. Promising PTFE-coating technology of Optimus-CVS™ stents: The new player for congenital heart disease interventions. International Journal of Cardiology Congenital Heart Disease, Volume 7, March 2022, 100323.
47. Kai Yang, Qing yan Peng, Mohanapriya Venkataraman, Jana Novotna, Jana Karpiskova, Jana Mullerova, Jakub Wiener, Martina Vikova, Guocheng Zhuc, Juming Yaode, Jiri Militky. Hydrophobicity, water moisture transfer and breathability of PTFE-coated viscose fabrics prepared by electrospraying

technology and sintering process. *Progress in Organic Coatings*, Volume 165, April 2022, 106775.

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106775>

48. K. Grytsenko, Y. Kolomzarov, P. Lytvyn, I. Lebedeva, E. Vashchilina. Variations of morphology of fluoropolymer thin films vs deposition conditions. *Surface Topography: Metrology and Properties*, Volume 9, Number 4.

<https://doi.org/10.1088/2051-672X/ac2a11>

49. Oura, K.; V.G. Lifshits; A.A. Saranin; A.V. Zotov; M. Katayama (2003). *Surface Science: An Introduction*. Berlin: Springer. ISBN 3-540-00545-5

50. Benčina, M.; Iglič, A.; Mozetič, M.; Junkar, I. Crystallized TiO<sub>2</sub> Nanosurfaces in Biomedical Applications. *Nanomaterials* **2020**, 10, 1121.

<https://doi.org/10.3390/nano10061121>.



## ДОДАТКИ

Додаток А

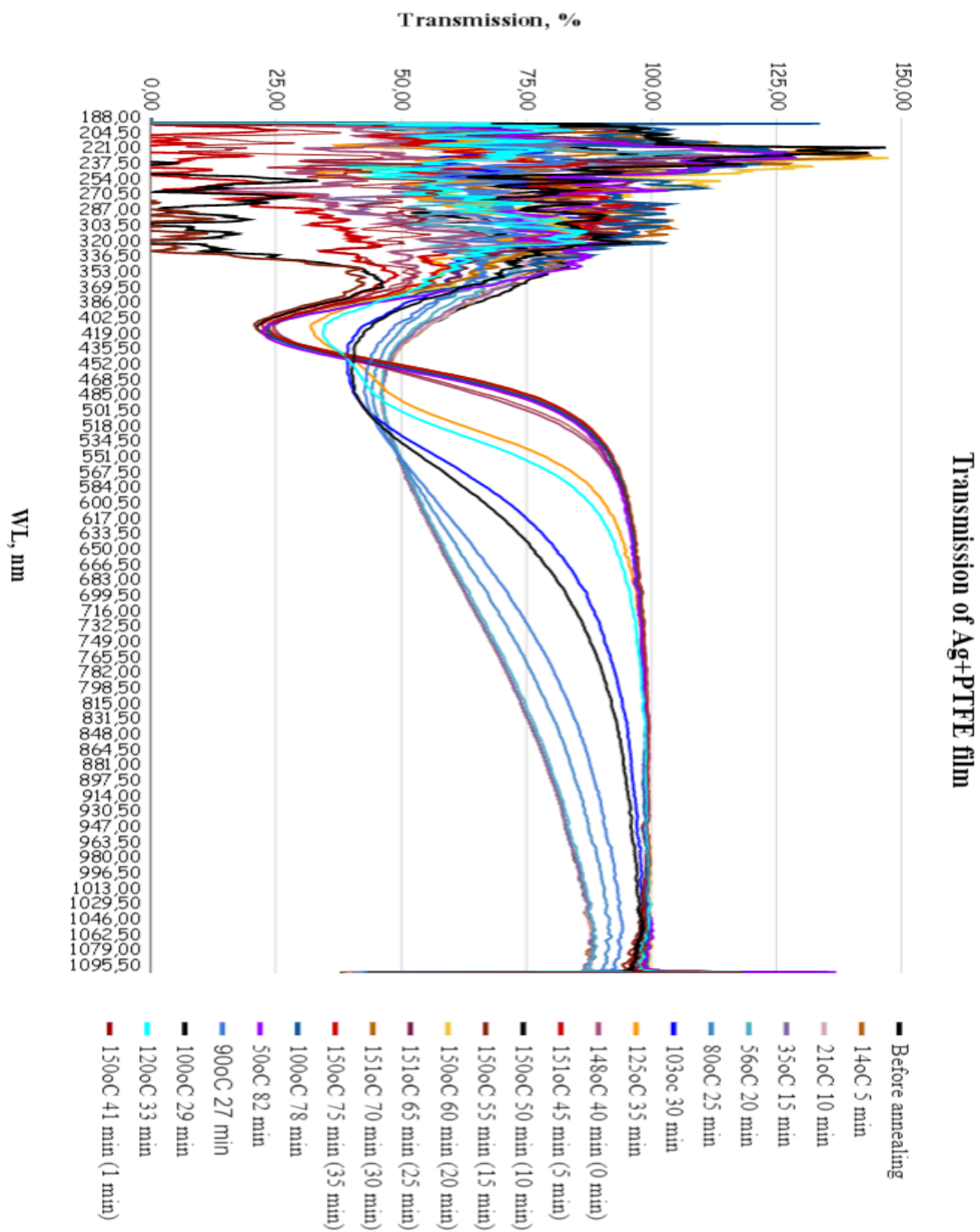


Рис 2.5 Збудований графік за допомогою даних які ми зібрали під час відпалу

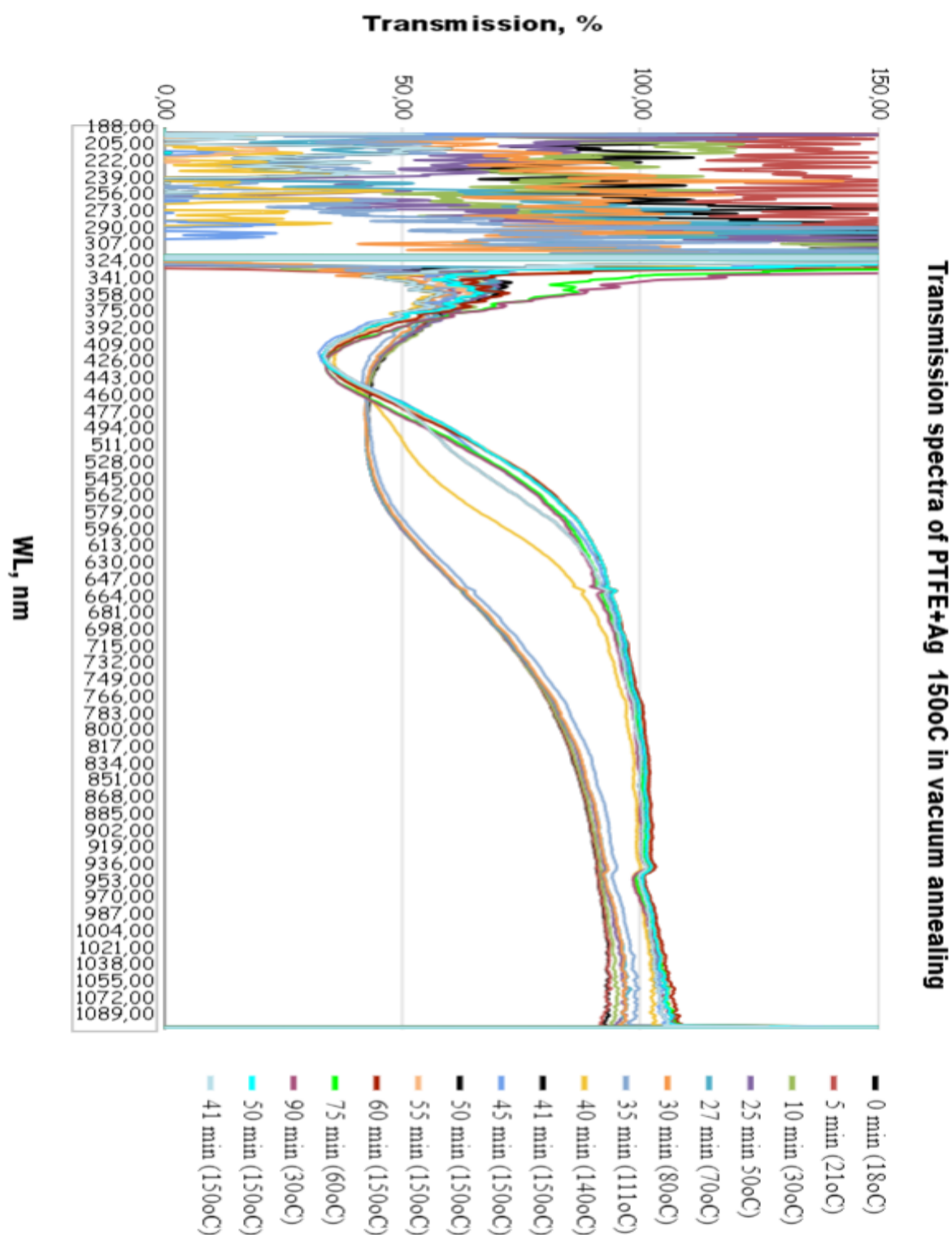


Рис 2.6 Збудований графік за допомогою даних які ми зібрали під час відпалу зразка плівки PTFE+Ag в вакуумі

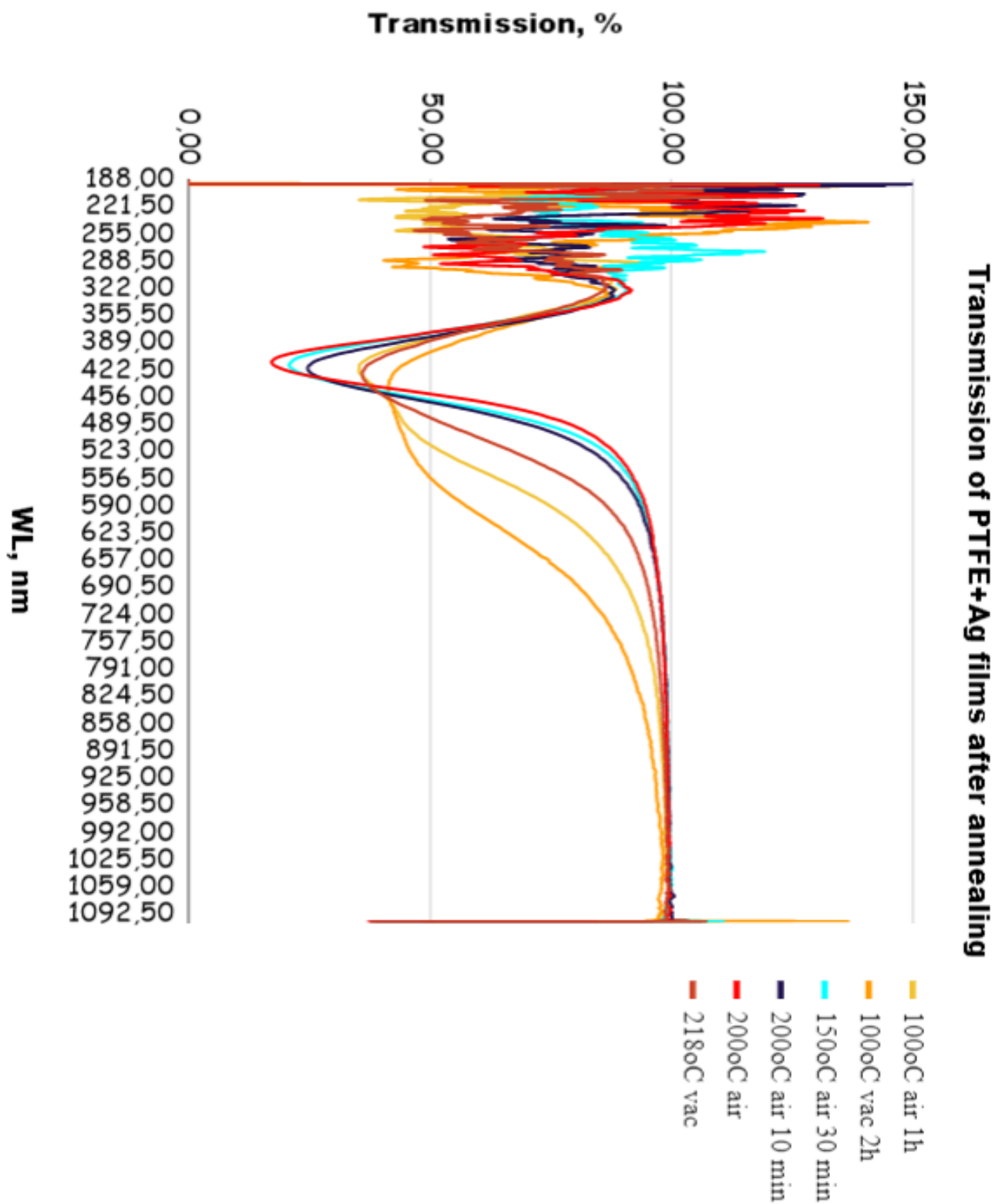


Рис 2.7 Порівняння спектрів зразків які були відпалені в вакуумі з зразками які були видалені на повітрі