

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 11.10.2024 16:13:06  
Уникальный программный ключ: 0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

**МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)**

Кафедра нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики

**УТВЕРЖДАЮ**  
Проректор по учебной работе  
**О.Г. Локтионова**  
« 9 » 10 2024 г.  
(ЮЗГУ)

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ для  
студентов направления подготовки  
28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

УДК 538.9

Составитель: И.В. Локтионова.

Рецензент

д.ф.-м.н., профессор А.П. Кузьменко

**Актуальные проблемы современной нанотехнологии:** методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Локтионова И.В. Курск, 2024. 52 с.

Излагаются методические рекомендации по выполнению лабораторных работ, в которых изучаются классификация, структура и свойства наноматериалов.

Методические указания соответствуют требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и учебному плану направления подготовки 28.04.01 Нанотехнологии и микросистемная техника. Предназначены для студентов всех форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 9.10.24. Формат 60 x 84 1/16.  
Усл. печ. л. 1,33. Уч.-изд. л. 1,21. Тираж 100 экз. Заказ 1108 Бесплатно.  
Юго-Западный государственный университет.  
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1 «Классификация наноматериалов и нанотехнологий».....	4
Лабораторная работа № 2 «Оценка доли поверхностных атомов в наночастицах ».....	9
Лабораторная работа № 3 «Изучение свойств наночастиц».....	13
Лабораторная работа № 4 «Изучение структуры углеродных наноматериалов».....	23
Лабораторная работа №5 «Изучение структуры консолидированных наноматериалов».....	32
Лабораторная работа № 6 «Изучение свойств смазочно-охлаждающих жидкостей, модифицированных углеродными микро- и аночастицами»..	49

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1**  
**«КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ**  
**И НАНОТЕХНОЛОГИЙ»**

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

**Теоретические сведения.**

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

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

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

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

(исследование) структуры и свойств наноматериалов в ходе их получения и применения.

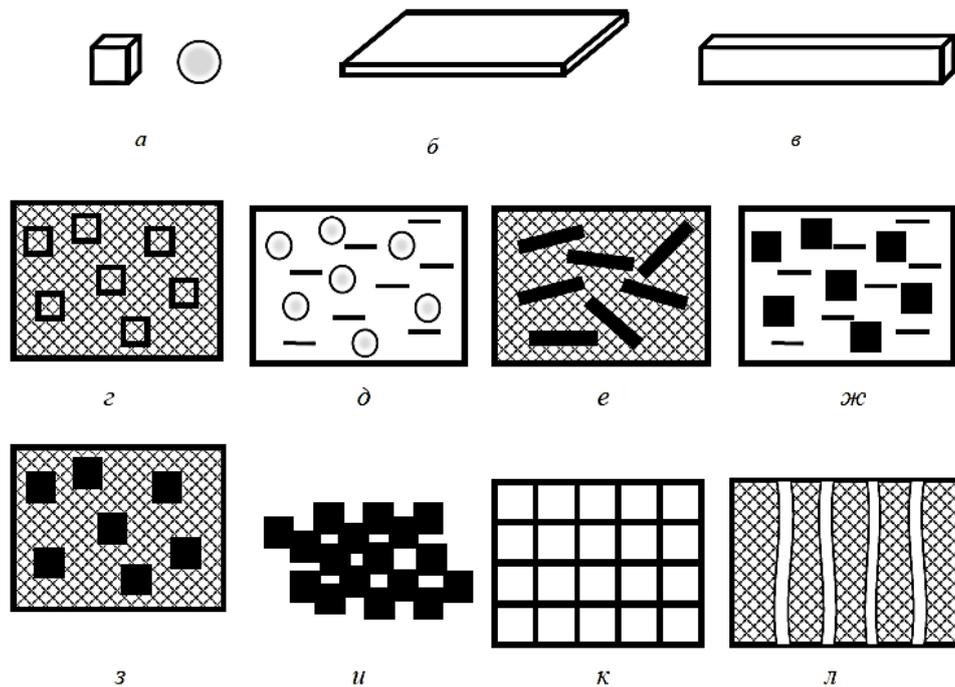
### Классификация наноматериалов.

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

*Таблица 1*

### Виды наноматериалов и их характерные признаки

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



**Рис.1.** Схематические изображения различных видов наноматериалов

Заполните таблицу 1, а именно:

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

## 2. Классификация нанотехнологий.

В таблице 2 указаны технологии получения различных видов наноматериалов.

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

Таблица 2

## Технологии получения различных видов наноматериалов

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

однородными по составу кристаллическими нанопорошками				
Холодное газодинамическое напыление разнородными по составу кристаллическими нанопорошками				
Наплавка с введением в порошок присадочного металла тугоплавкого нанопорошка				
Обработка поверхностей трения алмазными наночастицами				

**Ход работы:**

1. Изучите основные положения работы.
2. Заполните таблицы 1 и 2 в соответствии с методическими указаниями.
3. Проанализируйте правильность заполнения табл. 1 и 2.
4. Сделайте вывод.

**Контрольные вопросы:**

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

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### «ОЦЕНКА ДОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ В НАНОЧАСТИЦАХ»

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

#### **Теоретические сведения.**

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

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

Доля поверхностных атомов становится все больше по мере уменьшения размеров частицы. Для наночастиц практически все атомы являются «поверхностными», поэтому их физическая, химическая и биологическая активность очень велика. Известны различные примеры проявления более высокой активности наночастиц по сравнению с обычными крупными частицами. Физическая активность наночастиц проявляется в уменьшении температуры и увеличении скорости их спекания. Химическая активность наночастиц проявляется в их более высокой сорбционной, каталитической, реакционной способности. Биологическая активность наночастиц проявляется в их уникальных бактерицидных свойствах.

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

Пусть частица имеет сферическую форму.

Объем сферической частицы:

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

где  $R$  – радиус частицы.

Объем, приходящийся на один атом, можно представить в виде

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

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

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

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

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

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

Площадь поверхности сферической частицы:

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

Число  $N_S$  атомов на поверхности частицы связано с площадью поверхности частицы через соотношение:

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

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

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

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

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

$$S = sN_S = 4r^2 N_S \quad (8)$$

Доля поверхностных атомов в частице составит:

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

или с учетом выражения (4):

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

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

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

### Ход работы:

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

Соответствие между значениями  $N$ ,  $R$  и  $\sigma$

$N$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$
$R$ , нм						
$\sigma$ , %						

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

### Контрольные вопросы:

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

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

### «ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ»

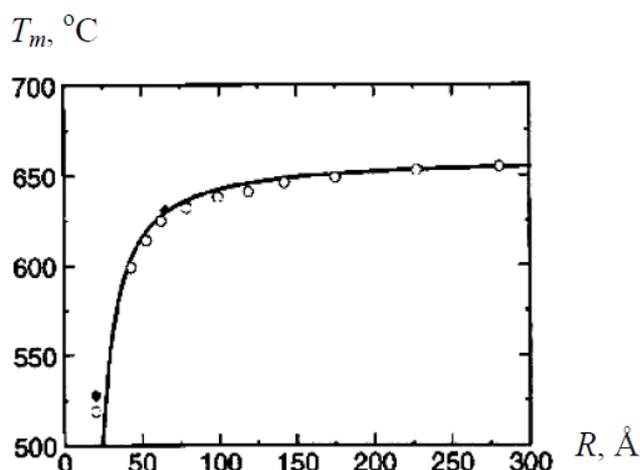
**Цель работы** – изучение характера изменения свойств наночастиц в зависимости от размеров, в частности, изменения температуры плавления и спекания наночастиц, а также каталитических свойств наночастиц.

**Теоретические сведения.**

#### Температура плавления наночастиц

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

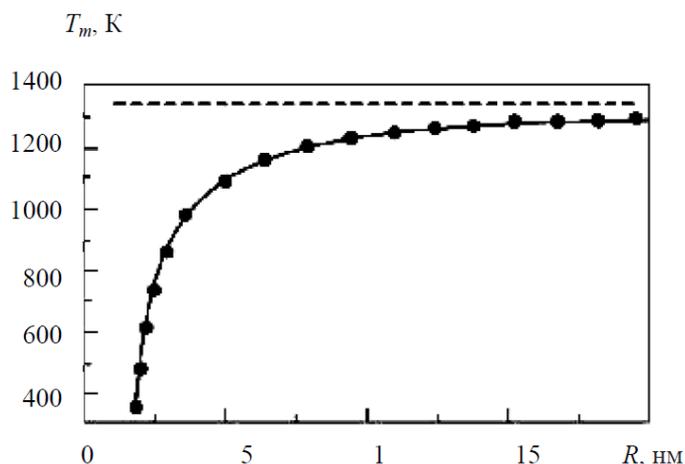
На графиках (рис. 1 и 2) показано, как изменяется температура плавления  $T_m$  алюминия и золота при уменьшении радиуса  $R$  наночастиц (на рис. 1 значения радиуса даны в ангстремах,  $1\text{Å} = 0,1\text{ нм}$ ). Из данных рис. 1 и 2 видно, что  $T_m$  наночастиц может значительно уменьшаться по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



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

Причиной понижения температуры плавления наночастиц является то, что атомы на поверхности всех кристаллов находятся в особых условиях,

а доля таких «поверхностных» атомов у кристаллических наночастиц становится очень большой.



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

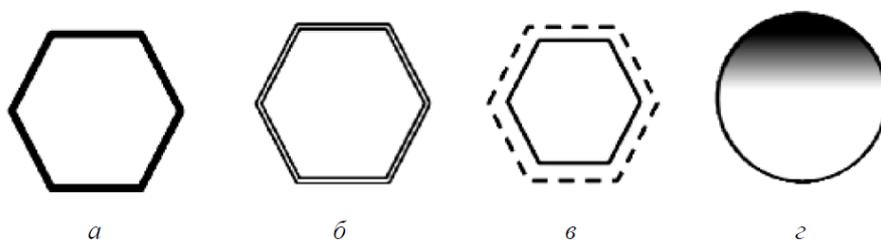
Сделаем оценку доли «поверхностных» атомов для алюминия. В  $1 \text{ см}^3$  алюминия содержится приблизительно  $6 \cdot 10^{22}$  атомов. Для простоты будем считать, что атомы находятся в узлах кубической кристаллической решетки, тогда расстояние между соседними атомами в этой решетке будет равно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

Особые условия, в которых находятся атомы, расположенные на поверхности кристаллов, заключаются в том, что силы, заставляющие их пребывать в узлах кристаллической решетки, не действуют на них снаружи. Поэтому поверхностные атомы относительно легко покидают решетку, и если это происходит, то сразу несколько поверхностных слоев атомов

становятся свободными от кристаллической связи. В результате, на поверхности всех кристаллов образуется пленка жидкости. Толщина жидкой пленки на поверхности кристалла растет с температурой, так как более высокая тепловая энергия молекул вырывает из кристаллической решетки больше поверхностных слоев. Теоретические оценки и эксперименты показывают, что как только толщина жидкой пленки на поверхности кристалла начинает превышать  $1/10$  размеров кристалла, вся кристаллическая решетка разрушается, и частица становится жидкой. Поэтому и температура плавления частиц постепенно падает с уменьшением их размера.

Процесс плавления наночастицы схематично показан на рис. 3.

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



**Рис. 3.** Процесс плавления наночастицы:

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

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

накладывает определенные ограничения на температурные режимы работы микросхем.

### Температура спекания нанопорошков

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

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

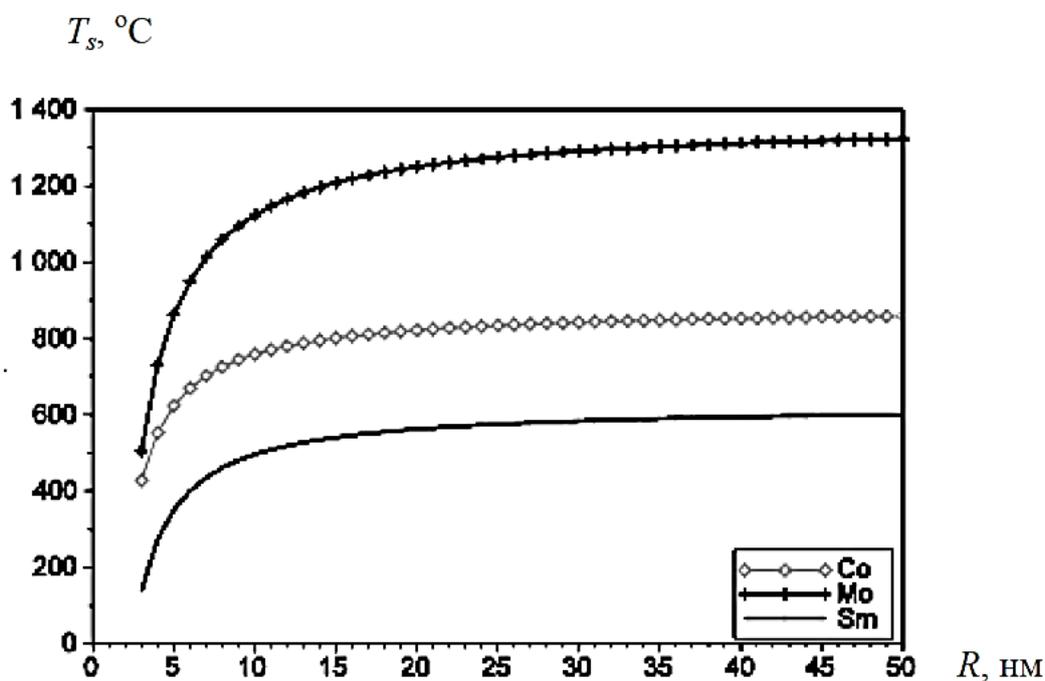


Рис. 4. Графики зависимости температуры начала спекания  $T_s$  нанопорошков от среднего радиуса  $R$  наночастиц

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

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

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

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

При температуре  $0,5T_{mFe}$  прессовки из нанопорошка спекались до относительной плотности 94 %, которая не достигалась при спекании обычного порошка даже при температуре  $0,85T_{mFe}$ .

С увеличением температуры увеличивается характерный размер наночастиц, активирующий процесс спекания нанопорошка. Соответственно, растет и плотность образца после спекания. Спекание смесей порошков можно оптимизировать путем подбора нанопорошков разной дисперсности. Повышения качества получаемых изделий можно также добиться, контролируя распределение частиц нанопорошка по размерам.

### **Каталитические свойства наночастиц**

Катализ широко используется в производстве разнообразных химических продуктов, включая полимерные материалы, топлива для двигателей, моющие средства, красители, лекарственные препараты и т. д., а также для очистки отработанных газов. Катализ бывает гомогенным и гетерогенным. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, гетерогенный – образует самостоятельную фазу, отделенную границей раздела от фазы, в которой находятся реагирующие вещества.

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

Однако увеличение площади поверхности не является единственной причиной использования наночастиц в гетерогенном катализе. Так, золото

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

Важной в экологическом отношении проблемой является разработка катализаторов окисления монооксида углерода CO до диоксида углерода CO<sub>2</sub>. Это связано с тем, что по суммарной массе CO занимает первое место среди газов-загрязнителей и входит в состав фотохимического смога, загрязняющего воздух в крупных городах с развитой промышленностью и большим количеством транспорта.

Высокое содержание CO в атмосфере городов способствует росту сердечно-сосудистых заболеваний среди городского населения, так как сердце, вынужденное перегонять в более жестком ритме отравленную карбоксигемоглобином кровь, подвергается значительным нагрузкам.

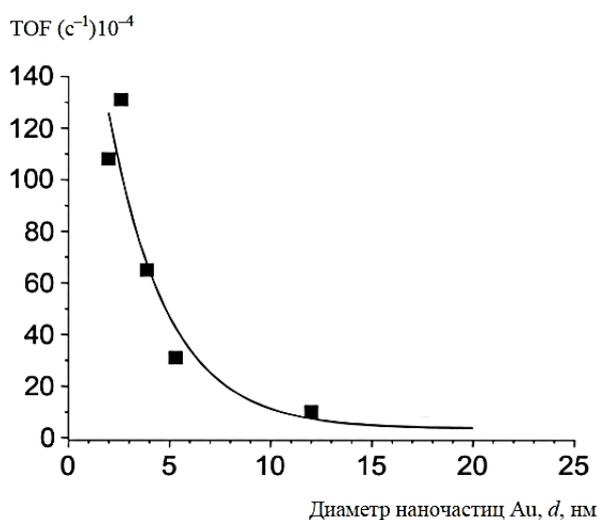
Окисление CO происходит в присутствии катализаторов. Среди них особенно эффективным каталитическим действием обладают наночастицы золота, что подтверждается экспериментальными данными по каталитической активности окисления CO как функции размера наночастиц золота при использовании оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве материала матрицы (рис. 5). Параметром каталитической активности (активности катализатора) является величина *TOF* (*turn over frequency*) – максимальное количество молекул (молей) продукта, образовавшееся в единицу времени на одном активном центре (на одной молекуле, одном моле) катализатора.

Как видно из данных рис. 5, каталитическая активность окисления CO сильно зависит от размера наночастиц золота и является весьма значительной только тогда, когда частицы имеют размеры менее 5 нм.

## Температура плавления наночастиц

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

- 1) указать  $T_m$  частиц алюминия с радиусами 5 нм и 150 А;
- 2) указать радиус частиц алюминия, выше которого  $T_m$  практически не изменяется и становится такой же, как у образцов алюминия обычного размера;
- 3) определить, на сколько градусов меньше  $T_m$  у наночастицы алюминия с радиусом 3 нм, чем у образца алюминия обычного размера;
- 4) определить, на сколько процентов меньше  $T_m$  у наночастицы алюминия с радиусом 5 нм, чем с радиусом 125 А;
- 5) определить, на сколько градусов меньше  $T_m$  у образца алюминия обычного размера, чем у образца золота обычного размера;
- 6) определить, во сколько раз меньше  $T_m$  у наночастицы алюминия с радиусом 50 А, чем у наночастицы золота с радиусом 4 нм;
- 7) указать радиусы наночастиц алюминия и золота, которым соответствует значение  $T_m = 600$  °С, и определить, какой из них больше другого и во сколько раз.



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

### **Температура спекания наночастиц**

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

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

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

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

### **Каталитическая активность наночастиц**

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

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

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

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

### **Ход работы:**

1. Изучите основные положения работы.
2. Проанализируйте задание по работе.
3. Выполните задания по изучению изменения свойств наночастиц в зависимости от размеров.
4. Проанализируйте полученные результаты.

5. Составьте отчет.

**Контрольные вопросы:**

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

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

### «ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ»

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

#### **Теоретический материал.**

**Углерод: общая характеристика.** Углерод – химический элемент, в Периодической таблице расположен под порядковым номером 6, имеет атомную массу 12. Обозначение – С (лат. *carboneum*). Углерод находится в природе в свободном состоянии (в виде графита и алмаза), а также в составе разнообразных соединений. Основная масса углерода сосредоточена в природных карбонатах (известняк, доломит), горючих ископаемых (уголь, горючие сланцы, нефть), горючих природных газах (метан), торфе, битуме.

В атмосфере и гидросфере он находится в составе диоксида углерода. Также он содержится в организмах растений и животных.

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

Графит – минерал, в кристаллической структуре которого атомы углерода связаны между собой прочными химическими связями и формируют шестиугольные кольца, образующие, в свою очередь, прочную сетку, похожую на пчелиные соты. Сетки атомов графита располагаются друг над другом слоями. Расстояние между атомами, находящимися в вершинах правильных шестиугольников, равно 0,142 нм, между слоями – 0,335 нм. Слои слабо связаны между собой. Такая структура графита –

прочные слои углерода, слабо связанные между собой, – определяет его специфические свойства: низкую твердость и способность легко расслаиваться на мельчайшие чешуйки.

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

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

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

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

*Графен* представляет собой слой атомов углерода, соединенных посредством химических связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку (в литературе также встречается другое название графена – монослой графита). Методы синтеза графена: 1) механическое отслаивание; 2) термическое испарение поверхности карбида кремния (SiC);

3) сегрегация углерода на поверхность из объема; 4) крекинг углеродсодержащих газов.

Механическое отслаивание – метод, основанный на слабой связи между графитовыми слоями в монокристалле графита. Сначала монокристалл графита помещают на липкую ленту (скотч) и отслаивают некоторый графитовый слой. Затем другой лентой скотча раз за разом отслаивают слои до тех пор, пока не будет получен достаточно тонкий слой на одной из липких лент. После отслаивания скотч прижимают к подложке. С помощью такого подхода был впервые получен графен на изолирующей подложке ( $\text{SiO}_2$ ). На поверхности подложки остаются тонкие пленки графита, среди которых встречается графен.

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

Сегрегация углерода на поверхность из объема – метод, основанный на росте упорядоченных углеродных структур за счет наличия избыточной концентрации атомов углерода, растворенного в объеме, который превышает пороговый уровень растворимости.

При определенных температурах возможна сегрегация части углерода на поверхность с образованием упорядоченных углеродных структур.

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

обусловлено ограниченной растворимостью атомов углерода в объеме никеля.

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

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

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

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

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

Существуют два основных способа получения УНТ и УНВ:

1) возгонка-десублимация графита, которая осуществляется с использованием электродугового, лазерного или резистивного нагрева, а также солнечных концентраторов-нагревателей и

2) каталитический пиролиз углеводородов – этот способ является наиболее перспективным, т. к. позволяет получать углеродные наноматериалы в большом количестве.

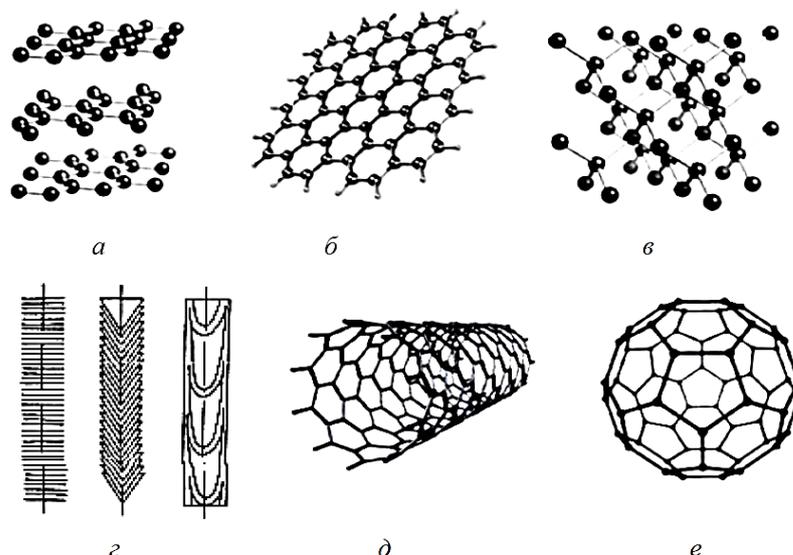
**Ход работы:**

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

В работе требуется установить для различных аллотропных модификаций углерода соответствующие им схематические изображения структуры, показанные на рисунке 1, и занести в таблицу позиции, которыми они обозначены.

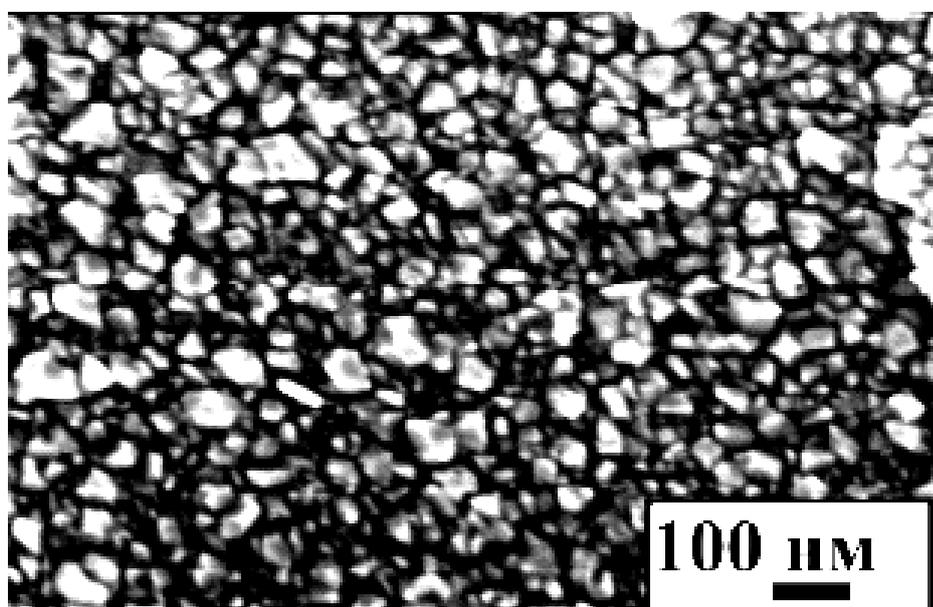
Аллотропные модификации углерода	Структура аллотропных модификаций углерода (позиция на рис. 1)
Графит	
Алмаз	
Фуллерены	
Нанотрубки	
Нановолокна	
Графен	

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

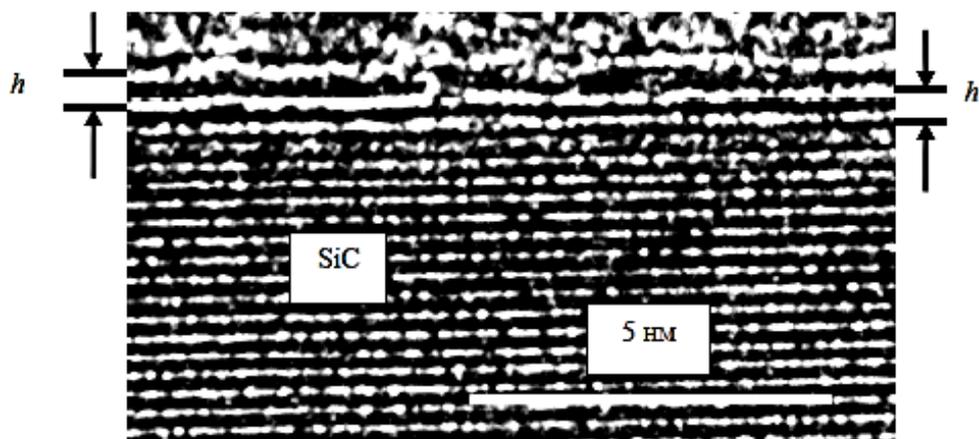


**Рис. 1.** Схематические изображения кристаллической структуры аллотропных модификаций углерода

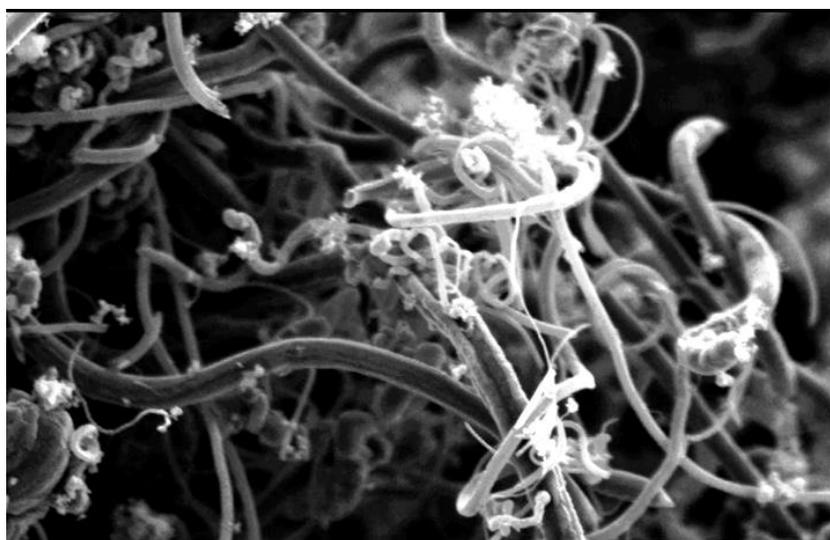
В работе требуется, используя технику измерительных накладных сеток, определить средние значения структурных элементов аллотропных модификаций углерода, а именно: средний размер наноалмазов (рис. 2); средний размер ячеек графена (рис. 3); средний диаметр УНТ (рис. 4) и УНВ (рис. 5).



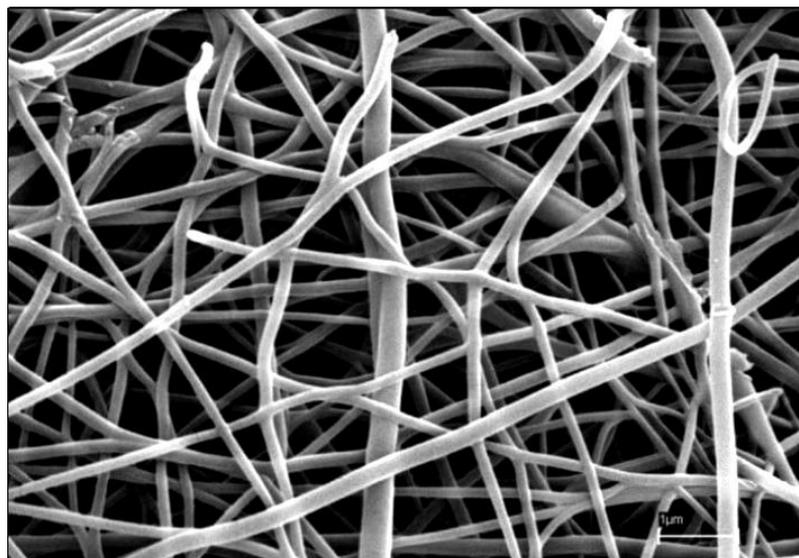
**Рис. 2.** Микроизображение наноалмазов, полученное методом сканирующей электронной микроскопии



**Рис. 3.** Микроизображение поперечного среза двойного слоя графена, нанесенного на идеально плоскую поверхность подложки из карбида кремния с помощью метода высокотемпературной сублимации графита. Микроизображение получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Двойной слой графена показан в виде светлых горизонтальных полосок в верхней части фотографии. Толщина  $h$  одиночных слоев графена обозначена стрелками



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



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

Для выполнения работы необходимо использовать измерительные накладные сетки. При определении средних размеров структурных элементов определенного вида сначала выделяется совокупность из  $N$  ( $5 < N < 10$ ) анализируемых элементов в плоскости микроизображения (или его отдельного участка). Затем подсчитывается число  $n_1$  делений сетки, охватывающих какой-либо один анализируемый элемент. Аналогичным образом определяются средние значения  $n_2, n_3, \dots, n_N$  для других анализируемых элементов.

Средний размер  $L$  всех анализируемых структурных элементов определяется по формуле

$$L = nl / M, .$$

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

$l$  – цена деления сетки;

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

Все измеренные значения и проведенные расчеты отражаются в отчете.

1. Изучите основные положения работы.
2. Проанализируйте задание по работе.

3. Выполните качественный анализ микроструктуры покрытий.
4. Выполните количественный анализ микроструктуры покрытий.
5. Проанализируйте полученные результаты.
6. Сделайте вывод.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5**  
**«ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ**  
**КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ»**

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

**Теоретический материал.**

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

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

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

Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом. К консолидированным наноматериалам относятся нанокристаллические материалы, нанокомпозиты (матричные и слоистые) и нанопористые материалы. Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой. К нанодисперсиям относятся указанные выше матричные нанокомпозиты и нанопористые

материалы, а также нанопорошки, наносuspензии, наноэмульсии и наноаэрозоли. Консолидированные наноматериалы имеют особый практический интерес, поскольку они могут применяться в качестве конструкционных материалов, предназначенных для изготовления деталей машин и сооружений, воспринимающих силовую нагрузку.

#### **Ход работы:**

Для выполнения работы предоставляются набор печатных фотоизображений структуры консолидированных наноматериалов и комплект измерительных накладных сеток. В работе требуется выполнить количественный анализ структуры наноматериалов, представленной на фотографиях, с использованием техники измерительных накладных сеток. Для определения среднего размера структурных элементов определенного вида сначала выделяется совокупность из  $N$  анализируемых элементов в плоскости всего микроизображения (или его отдельного участка).

Затем подсчитываются числа  $n_1(1)$  и  $n_1(2)$  делений сетки, охватывающих какой-либо один анализируемый элемент в двух взаимно перпендикулярных направлениях, характерных для данного элемента с учетом особенностей его конфигурации, после чего определяется среднее значение этих чисел:

$$n_1 = (n_1(1) + n_1(2)) / 2.$$

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

Средний размер  $L$  всех анализируемых элементов определяется по формуле

$$L = nl / M,$$

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

$l$  – цена деления сетки;

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

Для определения объемного содержания структурных элементов определенного вида сначала выделяется совокупность из  $N$  анализируемых

элементов в плоскости всего микроизображения (или его отдельного участка).

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

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

Далее подсчитывается число  $K$  клеток сетки, охватывающих поле всего микроизображения (или его отдельного участка). Объемное содержание  $\gamma$  всех анализируемых элементов определяется по следующей формуле:

$$\gamma = k / K.$$

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

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

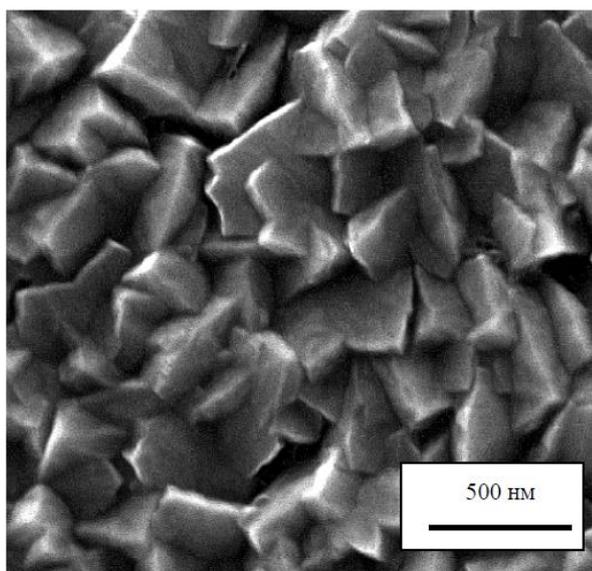
## **1. Нанокристаллические материалы**

### ***Задание 1.1***

Тонкие нанокристаллические пленки селенида меди(I) ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) применяются в солнечной энергетике, микро- и оптоэлектронике.

Такие пленки толщиной 100 – 400 нм получают методом химического осаждения.

На рис. 1.1 представлена структура тонкой пленки  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ .



**Рис. 1.1.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой пленки  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , полученной методом химического осаждения

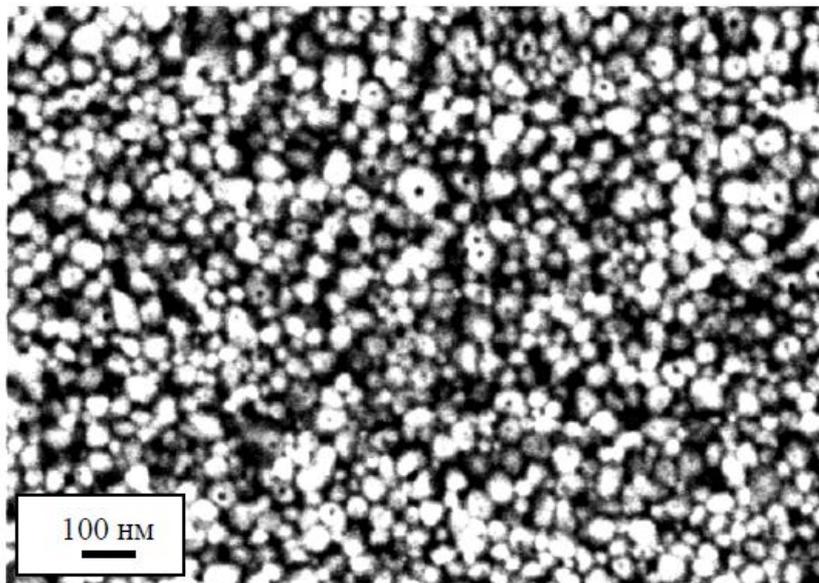
Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

### ***Задание 1.2***

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

На рис. 1.2 показана поверхность тонкого нанокристаллического покрытия оксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), сформированного с помощью золь-гель технологии, которая заключается в получении золя с последующим переводом его в гель. Золь представляет собой высокодисперсную коллоидную систему (коллоидный раствор) с жидкой или газообразной дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде капелек жидкости, пузырьков газа или мелких твердых частиц, размер которых лежит в пределах от 1 до 100 нм. В свою очередь, гель

представляет собой структурированную систему, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

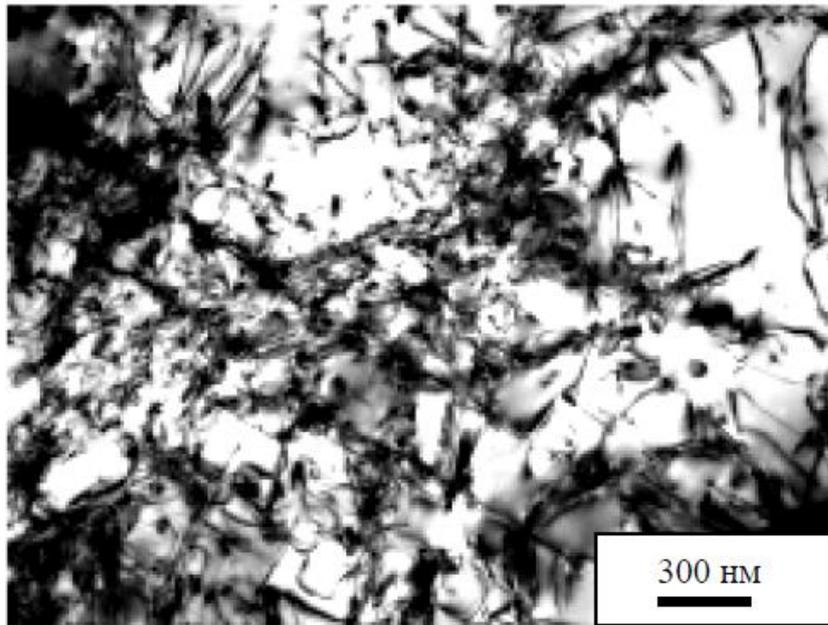


**Рис. 1.2.** Поверхность тонкого нанокристаллического покрытия оксида циркония ( $ZrO_2$ ), сформированного золь-гель методом. Микроизображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии. Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

### *Задание 1.3*

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

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

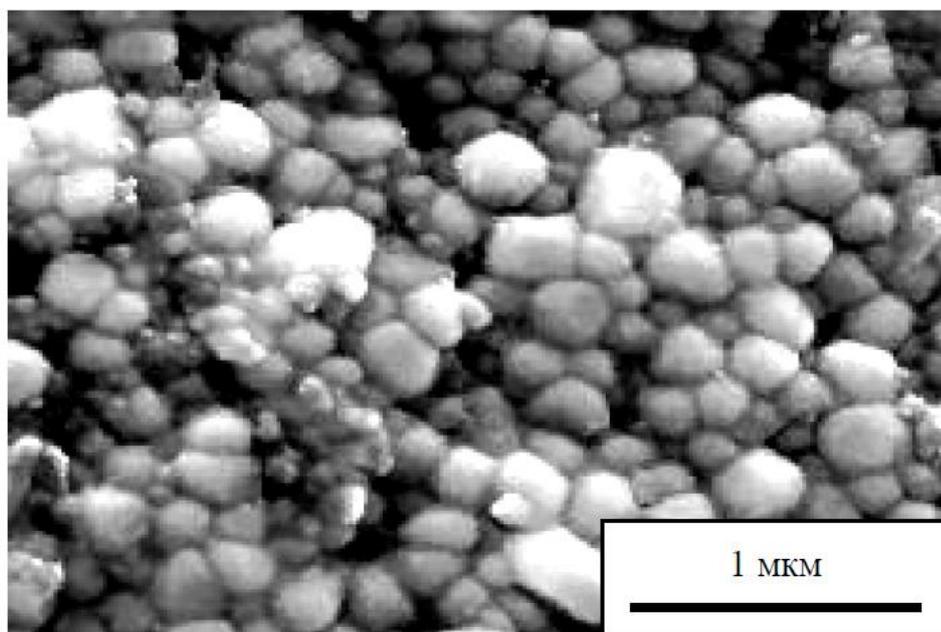


**Рис. 1.3.** Структура пера турбинной лопатки из жаропрочного никелевого сплава ЧС-70. Микроизображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии

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

#### ***Задание 1.4***

На рис. 1.4 представлена структура нанокерамики из ниобата висмута ( $\text{BiNbO}_4$ ).

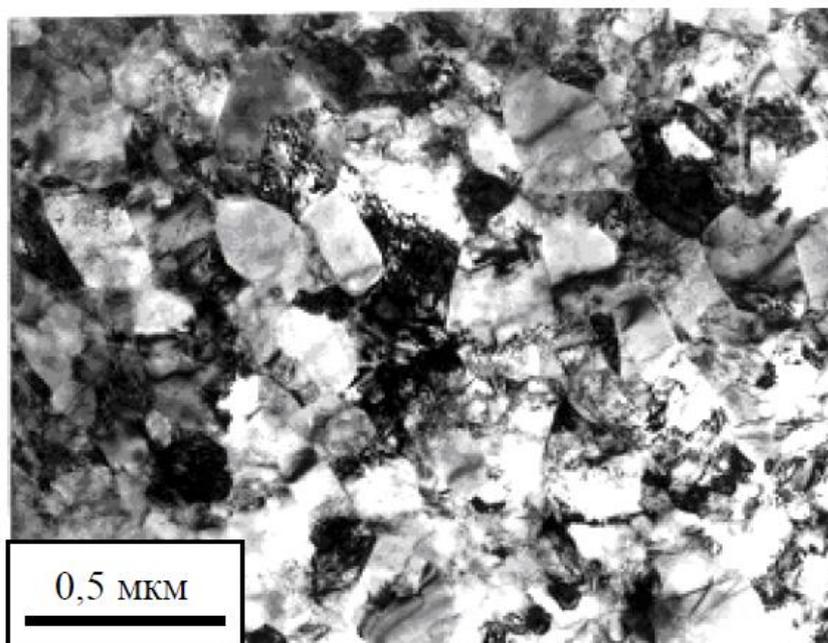


**Рис. 1.4.** Структура нанокерамики из ниобата висмута

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

***Задание 1.5***

На рис. 1.5 представлена микроструктура нанокристаллической меди.

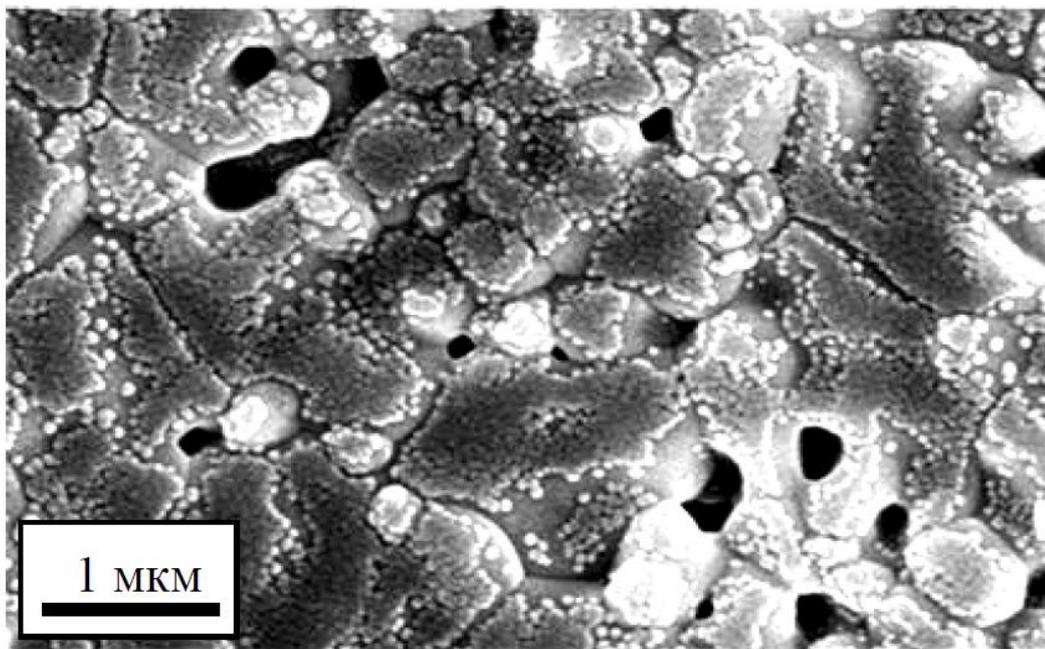


**Рис. 1.5.** Микроструктура нанокристаллической меди

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

### ***Задание 1.6***

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



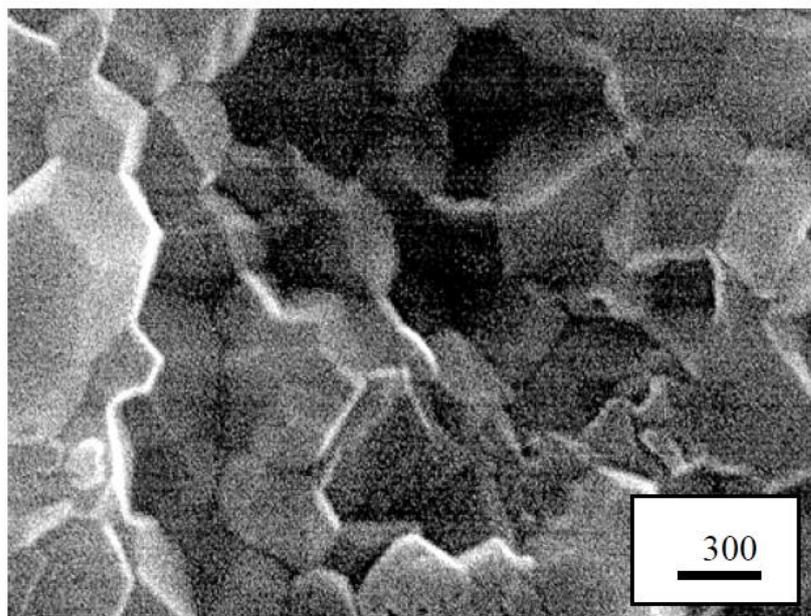
**Рис. 1.6.** Структура нанокерамики из диоксида циркония

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

### ***Задание 1.7***

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

На рис. 1.7 представлена микроструктура нанокерамики  $Al_2O_3$ .



**Рис. 1.7.** Микроструктура излома нанокристаллической керамики на основе оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной прессованием и последующим спеканием нанопорошков. Микроизображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа

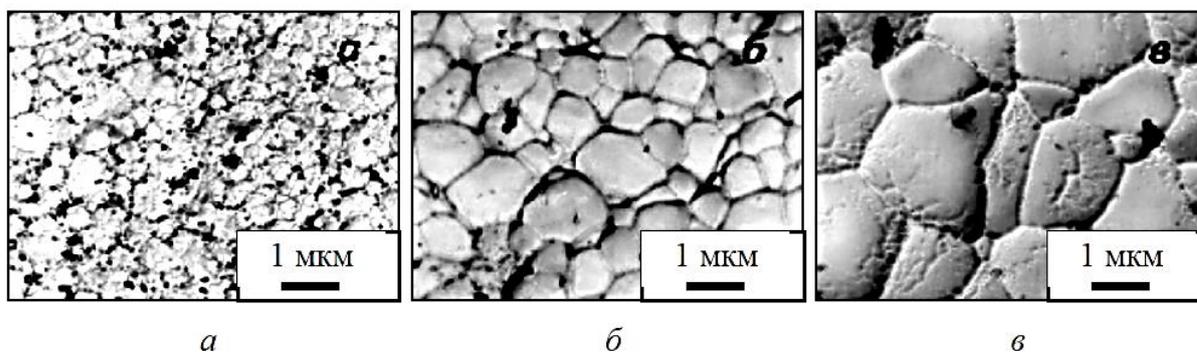
Требуется на основе анализа микроизображения определить средний размер нанозерен с использованием техники измерительных накладных сеток.

### ***Задание 1.8***

Нанокристаллическая керамика на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) является перспективным пьезокерамическим материалом. Компактные керамические образцы ЦТС получают путем спекания нанокристаллического порошка  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  (средний размер частиц – 25 нм) при значении температуры около 900 °С, что на 300 °С–350 °С ниже, чем по традиционной керамической технологии. Консолидация нанокристаллического порошка при спекании приводит к появлению больших, микрометровых, зеренных образований. Последние образуются не в результате нормального диффузионного роста нанокристаллических частиц, а путем объединения многих ( $10^3$ – $10^4$ ) нанокристаллитов, которые изменяют свои ориентации путем проскальзываний и поворотов. В результате в керамике создается

двухуровневая зеренная структура, состоящая из наноразмерных кристаллитов и микрокристаллических зерен.

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



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

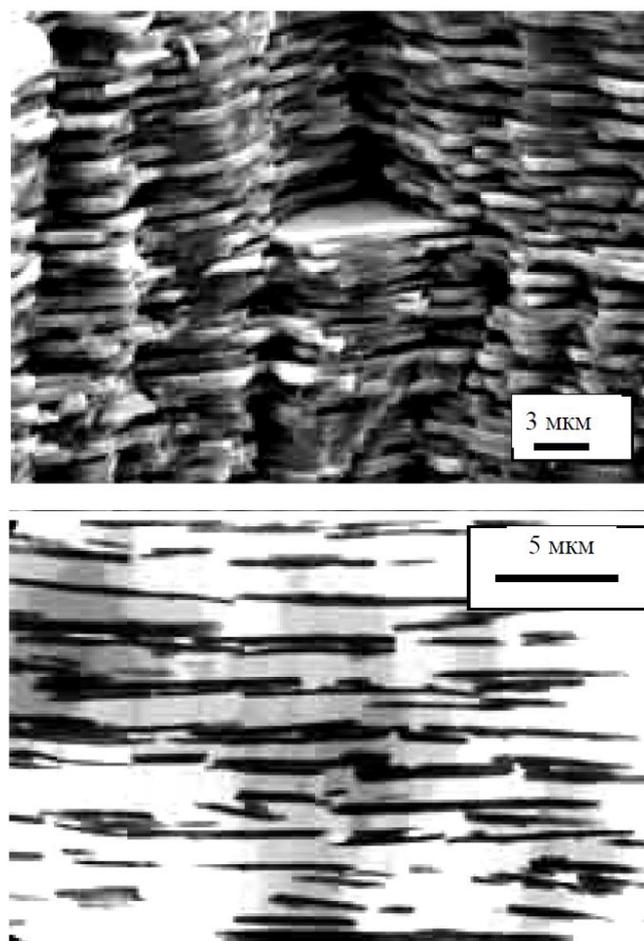
Требуется на основе анализа микроизображений определить средний размер нанозерен на разных стадиях спекания с использованием техники измерительных накладных сеток.

## 2. Наноконпозиты

### *Задание 2.1*

Полимеры, армированные микро-, наночастицами оксида алюминия  $Al_2O_3$ , представляют собой жесткий, легкий и эластичный материал, из которого можно эффективно создавать детали автомобилей и самолетов, а также импланты костей и зубов. Подобные материалы встречаются в природе. Так, раковины, кости и зубная эмаль состоят из жестких керамических наночастиц, которые встроены внутри полимерной матрицы. Такие композиционные наноматериалы сочетают прочность керамики со способностью полимеров растягиваться.

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



**Рис. 2.1.** Структуры природных и искусственных полимерных  
нанокомпозитов:

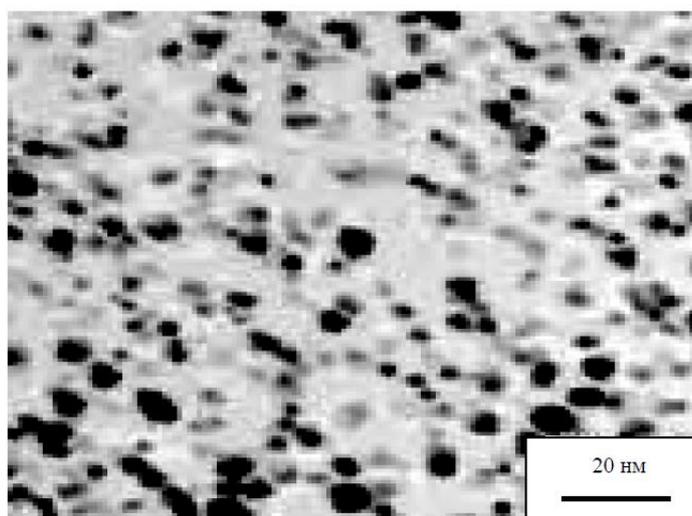
*сверху:* поперечное сечение природной жемчужной раковины (перламутра), на котором видны частицы карбоната кальция, организованные слоями, ограниченными друг от друга биополимером;

*снизу:* оперечное сечение искусственной жемчужной раковины (перламутра), созданной путем диспергирования частиц оксида алюминия в биополимерном хитозане 3 мкм

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

### **Задание 2.2**

На рисунке 2.2 представлена структура матричного нанокомпозита на основе полиэтилена с включениями наночастиц железа.

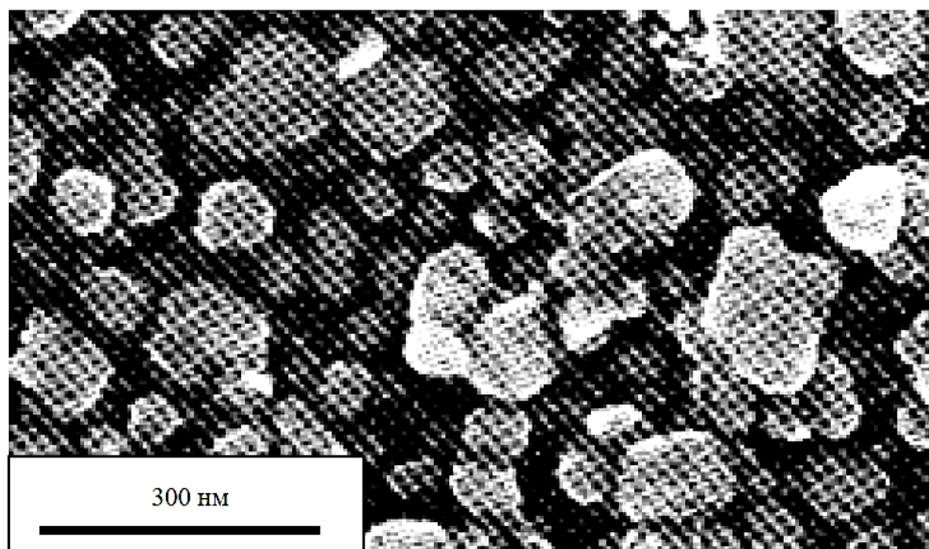


**Рис. 2.2.** Структура металлополимерного нанокompозита

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

### **Задание 2.3**

В последнее время возрос интерес к нанокompозитным материалам, содержащим наночастицы серебра, которые обладают высокими бактерицидными свойствами. Однако общая проблема для всех наночастиц – коагуляция, в результате которой их уникальные свойства исчезают. Решение проблемы коагуляции возможно путем заключения наночастиц в полимерную матрицу. На рисунке 2.3 показана структура пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт, тефлон), в которую внедрены наночастицы серебра. Такая структура была получена в результате совместного осаждения из двух разных источников полимера и металла. Осажденные металлополимерные нанокompозиты были исследованы на бактерицидные свойства. Исследования проводились на четырех штаммах микроорганизмов *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*. Было установлено практически полное уничтожение микроорганизмов из первых трех штаммов, для четвертого штамма получен бактериостатический эффект, т. е. остановлена репродукция микроорганизмов.



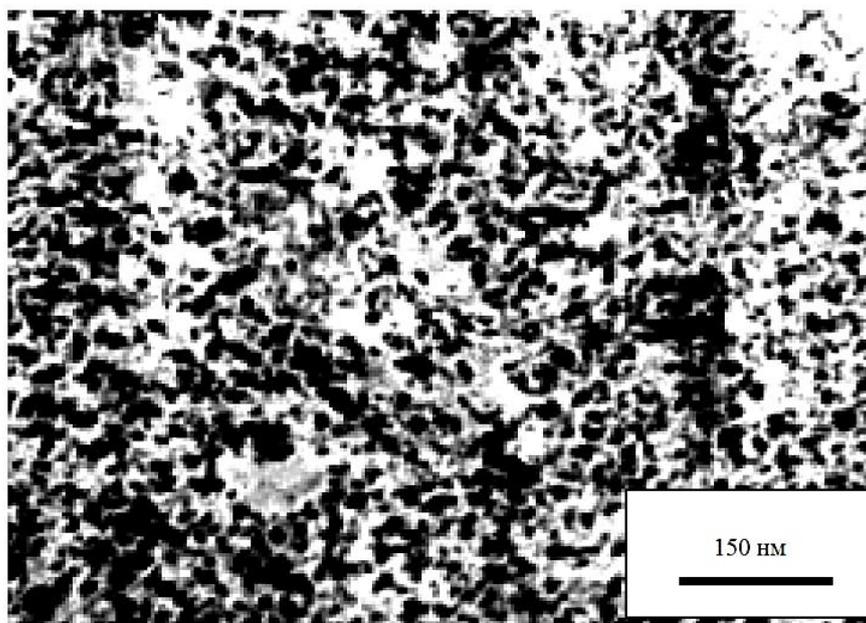
**Рис. 2.3.** Структура полимерной пленки, содержащей частицы серебра

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

#### ***Задание 2.4***

Отличительной особенностью нанопорошков, включая nanoалмазы, является их агломерация. Размещение агломератов, обладающих пониженной прочностью, в металлической матрице приводит к снижению прочностных показателей. Именно поэтому весьма актуальны исследования, направленные на разработку композитов с неагломерированными упрочняющими частицами, позволяющими повысить уровень механических характеристик.

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



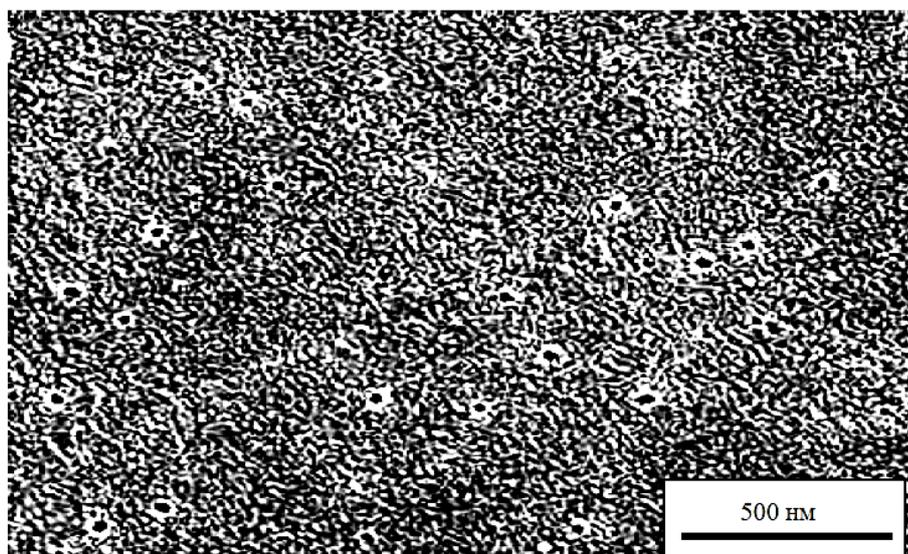
**Рис. 2.4.** Структура неагломерированных наноалмазных частиц, равномерно распределенных в металлической матрице Al-Cu

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

### **3. Нанопористые материалы**

#### ***Задание 3.1***

На рис. 3.1 представлено микроизображение поликарбонатной нанопористой мембраны.



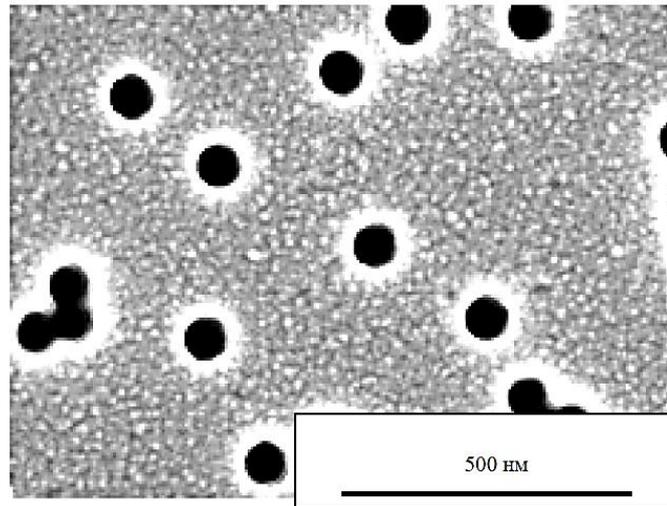
**Рис. 3.1.** Структура поликарбонатной нанопористой мембраны

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

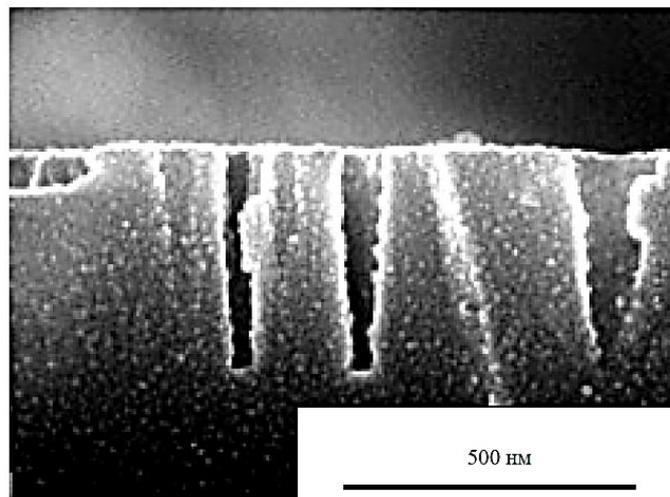
### ***Задание 3.2***

Нанопористый  $\text{SiO}_2$  может эффективно применяться в качестве шаблона для создания массивов металлических и полупроводниковых нанокластеров и нанопроволок при разработке приборов нанoeлектроники, при изготовлении активных элементов биосенсоров, а также при разработке трековых мембран с повышенной термической и химической стойкостью.

В практическом отношении интересно получать слои  $\text{SiO}_2$  с цилиндрическими каналами. При обработке образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  в парах HF можно добиться преимущественного травления  $\text{SiO}_2$  в области треков – следов прохождения ионов, которыми предварительно облучается  $\text{SiO}_2$ , в то время как неповрежденная матрица травится с очень низкой скоростью. В результате получают цилиндрические каналы с высоким соотношением длина/диаметр (рис. 3.2).



а



б

**Рис. 3.2.** Поверхность (*а*) и поперечное сечение (*б*) образца  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , облученного висмутом (Bi) после обработки в парах HF

1. Изучите основные положения работы.
2. Проанализируйте задание по работе.
3. Выполните количественный анализ структуры консолидированных наноматериалов с использованием техники измерительных накладных сеток.
4. Проанализируйте полученные результаты.
5. Сделайте вывод.

### **Контрольные вопросы:**

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

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6**  
**«ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ**  
**ЖИДКОСТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ**  
**МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАМИ»**

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

**Теоретический материал.**

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

В последние годы для повышения эффективности резания СОЖ модифицируют углеродными материалами, в частности, углеродными нанотрубками (УНТ) и графитом. Добавки УНТ и графита, введенные в эмульсионную СОЖ, снижают степень контактирования трущихся поверхностей, принимая на себя контактные нагрузки и повышая несущую способность формирующейся смазочной пленки. Также они обеспечивают увеличение теплопроводности СОЖ и, тем самым, – теплоотвода из зоны резания. Графит легко проникает в микропоры и при высоких значениях давления и температуры резания способен реагировать с железом, образуя

карбиды железа, в результате чего на обрабатываемой поверхности детали образуется слой с высокой твердостью, но с низким коэффициентом трения.

Углеродные наночастицы в СОЖ активизируют ПАВ: молекулы ПАВ сорбируются на наночастицах и при этом приобретают ориентацию, благоприятную для последующего взаимодействия с трущимися поверхностями в зоне контакта. Действие наночастиц на СОЖ обусловлено тем, что они обладают электрическим зарядом. Силовое поле наночастиц формирует структурно-ориентированный слой диэлектрической компоненты СОЖ, толщина которого может быть довольно большой, соизмеримой с толщиной граничного слоя смазки.

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

В работе требуется изучить характер влияния модифицирования водомасляных эмульсионных СОЖ углеродными микро- и наночастицами на эффективность лезвийной обработки металлов. Исходная СОЖ представляла собой 5%-ную водную эмульсию, приготовленную на основе специально разработанного концентрата, содержащего отходы масложирового производства вместо обычно применяемых нефтяных масел. Роль модификаторов выполняли порошок углеродного наноматериала в виде конгломератов УНТ и порошок технического графита марки ГК-2.

На основе модификаторов готовили водные суспензии, которые подвергали механическому перемешиванию и диспергированию, после чего вводили в них концентрат, и полученные таким образом смеси суспензии и эмульсии вновь диспергировали. Параллельно диспергировали водные

эмульсии, не содержащие модификаторов. Диспергирование осуществляли с помощью ультразвукового диспергатора. Средний размер масляных капель и частиц модификаторов определяли с помощью компьютерного микроскопа.

Было приготовлено 3 пары образцов СОЖ с разными размерами масляных капель в каждой – приблизительно 5,4 и 1,2 мкм, из них одна пара содержала УНТ с размерами частиц ~2,2 мкм, другая – графит с размерами частиц ~2,1 мкм, третья пара была без модификаторов. Концентрация модификатора в СОЖ составляла 0,1 масс.%. Приготовленные образцы СОЖ использовали при токарной обработке цилиндрической поверхности деталей типа «вал»

диаметром 40 мм (сталь 45) с начальной шероховатостью  $Ra_0 \approx 8$  мкм (усредненное значение по всем деталям). Обработка велась на токарно-винторезном станке 16К20. Режимы и параметры обработки: глубина резания 0,5 мм, подача 0,125 мм/об, скорость резания 80 м/мин, скорость вращения шпинделя 630 мин<sup>-1</sup>, расход СОЖ 0,2 л/мин, длительность обработки 70 с.

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

Результаты испытаний СОЖ показаны в таблице.

## Результаты испытаний СОЖ

Типы образцов СОЖ	Размеры масляных капель, мкм	$\Delta G_{уд}$ , г/см <sup>2</sup> ·мин	Ra <sub>f</sub> , мкм	Ra <sub>0</sub> , мкм
СОЖ	5,4	6,83	4,64	8
с УНТ	1,2	7,16	4,32	

**Ход работы:**

1. Представьте результаты испытаний (таблица) в графическом виде (в виде гистограммы);
2. На основе обработки и анализа результатов испытаний (таблица) определите:
  - во сколько раз увеличивается скорость съема металла, и во сколько раз уменьшается шероховатость поверхности при введении углеродных модификаторов в СОЖ;
  - при каких по размерам масляных каплях (крупных или мелких?) введение углеродных модификаторов в СОЖ оказывает более сильное (во сколько раз сильнее?) влияние на скорость съема металла и шероховатость поверхности.
3. Сделайте вывод.

**Контрольные вопросы:**

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

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

### Список литературы

1. Нанотехнологии и наноматериалы. Практикум : учебно-методическое пособие / сост. Н. К. Толочко. – Минск : БГАТУ, 2021. – 80 с.
2. Основы нанотехнологии [Электронный ресурс]: учебник / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабрсов, В. И. Марголин. - Москва : Лаборатория знаний, 2017. - 400 с. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=462147>
3. Введение в процессы интегральных микро- и нанотехнологий [Текст] : в 2-х т. : учебное пособие для вузов / под общ. ред. Ю. Н. Коркишко. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний. - Т. 2 : Технологические аспекты / М. В. Акуленок [и др.]. - 2014. - 252 с.
4. Шука, А. А. Наноэлектроника [Текст] : учебное пособие / А. А. Шука ; ред. А. Г. Сигов. - 2-е изд. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. - 342 с.
5. Шука, А. А. Наноэлектроника [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. А. Шука ; под ред. А. А. Сигова. - 3-е изд. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. - 345 с. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=95473>.
6. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А. И. Гусев. 2-е, испр. - М.: Физматлит, 2009. - 416 с.
7. Суздаев, И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, нанострук' наноматериалов [Текст] / И. П. Суздаев. - М. : КомКнига, 2006. - 592 с.