

Лекція 7. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

1. Загальна характеристика наноматеріалів

Властивості наноматеріалів дозволяють використати їх у широких областях:

1. Створення нових високоміцних композиційних матеріалів на основі нанотрубок, фізико-механічні характеристики яких будуть у десятки разів перевищувати аналогічні характеристики високоміцних сталей при меншій щільності.
2. Високоміцні покриття для пар тертя, різального інструменту, що перевищують по твердості алмаз.
3. Змашувально-охолоджувальні технологічні середовища й присадки для пар тертя, значно підвищувальні експлуатаційні характеристики виробів.
4. Акумулятори й батареї нового покоління, що володіють великою ємністю при малих габаритах.
5. Нанодатчики для виміру фізичних величин з надвисокою чутливістю.
6. Елементи електронних схем для приладів нового покоління.
7. Речовини, що контрастують, для резонансної-магнітно-резонансної томографії й інших видів діагностики в біології й медицині.
8. Створення захисних покриттів поверхонь, невидимих для радарів й інших засобів виявлення.
9. Контейнери для транспортування ліків і діагностичних датчиків у медицині.
10. Створення надміцних волокон, ниток, канатів, стрижнів для запуску й утримання на геостаціонарній орбіті супутників і космічних станцій.
11. Матриці й дисплеї надвисокої чіткості і яскравості й чутливості.

По даним 2002 р., всесвітній ринок продуктів нанотехнології оцінювався в 300 млрд дол., причому на частку електроніки доводилося більше 60% цієї суми. Області, у яких у цей час отримано найбільшу кількість патентів і можна прогнозувати ріст використання наноматеріалів, наведені в таблиці 12.1.

Таблиця 12.1

Розподіл числа патентів по галузях промисловості й науки

Галузь	Число патентів
Електротехніка	131
Інструментальна промисловість	106
Неорганічна хімія	80
Органічна хімія	78
Металургія	46
Органічні макромолекули	46
Апаратури, прилади	38
Охорона здоров'я	34
Синтез	30
Печатка	25
Біохімія	21
Нафта, газ	17
Тканини	17
Лаки, фарби, побутова хімія	10

Більшість патентів належить США. Показники табл. 12.1 відбивають широкий спектр застосування нанотехнологічної продукції й, зокрема, наноматеріалів.

Розглянемо основні області застосування наноматеріалів у машинобудуванні, хімічній промисловості, електротехніку, енергетику, електроніці, інформаційних і комп'ютерних технологіях, біології й медицині, в області охорони навколишнього середовища, а також у деяких інших областях. Варто взяти до уваги умовність наведеного

вище розподілу сфер застосування; ті самі матеріали можуть застосовуватися в різних галузях, особливо це відноситься до нанопорошків, виробництво яких й одержання виробів з яких здійснюється, як правило, різними фірмами. Переважним типом нанопорошків є оксиди (SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 й ін.), використовувані в різних областях.

2. Конструкційні, інструментальні й триботехнічні наноматеріали

Конструкційні машинобудівні наноматеріали загального призначення застосовуються поки ще недостатньо широко. Застосування порошкових консолідованих наноматеріалів обмежене розмірами й формою порошкових виробів, низькою текучістю й пресуємістю, легкої окиснюваністю, а також труднощами збереження наноструктури при спіканні. Багато порошкові наноматеріали мають низькі пластичні характеристики й залишкову пористість.

Перспективна технологія рівноканального кутового пресування, що дозволяє одержати високоміцні й пластичні метали, сплави, інтерметаліти, які знаходять застосування в машинобудуванні як конструкційні матеріали.

Слід зазначити, що характеристики міцності й твердості металевих наноматеріалів вище, ніж для звичайних матеріалів, в 4÷6 разів. Металеві наноматеріали повинні експлуатуватися переважно в умовах стиску (а не розтягання), що буде утрудняти поширення крихких тріщин і дозволить підвищити припустимий рівень руйнівних напружень у кілька разів. Для виготовлення низько- і високотемпературних вузлів тертя можуть застосовуватися **керметні нанокмпозити** на основі Al_2O_3 з добавками Fe й FeCr (розмір кристалітів 40-60 нм) виготовлені механохімічним синтезом з наступним гарячим ізостатичним пресуванням.

Як перспективні жароміцні матеріали розглядаються багатофазні оксидні й безоксидні нанокмпозити, які характеризуються високою

стабільністю механічних властивостей: при 20 °С – $\sigma_v = 1,2$ ГПа, при 1200 °С – $\sigma_v = 1$ ГПа. Висока температурна міцність нанокомпозитів на основі Si дозволяє використати їх для створення газотурбінної техніки.

В інструментальній промисловості, а також у різноманітних областях загального й спеціального машинобудування варто застосовувати вироби з наноматеріалів, використовуючи схему стискаючих напруг (за винятком ударних і знакозмінних навантажень), у цьому випадку припустиме зниження пластичних характеристик.

Підвищена твердість компактів і плівок з нанокристалічної структури спричиняє збільшення зносостійкості різального інструменту й вузлів тертя в антифрикційних і фрикційних виробках. Нанокристалічний матеріал, гексаніт на основі нітриду бора ($KIC = 15-18$ МПа·м^{0,5}), отриманий методом високих тисків при високих температурах, використовується для чистової обробки різанням.

Є позитивні результати застосування інструментальних наноматеріалів (тверді сплави, швидкорізальні сталі, інструмент із нанокристалів алмаза для чистової обробки, нові надтверді матеріали й ін.). Додатки нанопорошків карбіду вольфраму (5 -8 %) до стандартних твердих сплавів підвищують однорідність структури й знижують розкид значень міцності.

Нанокристалічні тверді сплави з високими показниками твердості ($HV = 22 - 24$ ГПа) і тріщиностійкості (~ 10 МПа·м^{1/2}) вважаються перспективними для виготовлення бурового інструменту.

Для виготовлення інденторів у пристроях для виміру твердості й трибологічних характеристик твердих матеріалів, включаючи наноструктурні плівки, застосовують надтверді фулерити (консолідовані фулерени C₆₀), які були отримані компактуванням при високих тисках (9÷13 ГПа) в інтервалі температур 200-1600°С. Значення твердості цих зразків становлять 100 ГПа (в окремих випадках до 300 ГПа), а модуль об'ємної пружності перевищує такий для алмаза й становить більше 500

ГПа.

Як зносостійкі покриття на металообробному інструменті застосовуються наноструктурні карбідні, нітридні й боридні плівки (TiC , Ti , TiB_2 , $Ti(C, N)$, $(Ti, Al)N$ й ін.), що підвищує робочий ресурс інструмента в кілька разів. Позитивний вплив одношарового покриття з карбонітриду титану й багатошарового нітридного покриття $(Ti, Al, Y)N/VN$ демонструють наступні дані: (оброблюваний матеріал - легована сталь твердістю 38 HRC; швидкість різання 385 м/хв; подача 0,2 мм за 1 оборот): робітник ресурс різця без покриття - 7 хв; різця, з покриттям $Ti(C, N)$, - 53 хв; різця, з покриттям $(Ti, Al, Y)N/VN$, - 141 хв.

Використаються також і багатошарові покриття Cr/Nb , які крім високої зносостійкості мають також корозійну стійкість, що дозволяє їх застосовувати в умовах агресивних середовищ.

Для одержання зносостійких покриттів і відновлення зношених виробів методом газотермічного напилювання застосовують нанопорошки ($Al_2O_3 - TiO_2$, $WC - C$, Cr_3C_2-Ni й ін.), що підвищує твердість і зносостійкість в 1,3 - 2 рази. Для поліпшення технічних характеристик машин і різних механізмів застосовують полірувальні пасти й протизношувальні препарати на основі наночастинок (наприклад, на основі бронзи). У зонах тертя використовуються пасти на основі нанопорошків, які збільшують ресурс машини й поліпшують техніко-економічні показники. Заміна класичних металевих матеріалів на полімери, армовані наночастиноками, дозволяє знизити масу, витрату палива й зменшити шкідливі викиди.

Добавки сажі й сірки до гумовотехнічних й інших пластмасових виробів можуть бути замінені добавками наночастинок Al_2O_3 , SiO_2 і т.д., що дозволить підвищити міцність і зносостійкість. У табл. 12.2 наведені порівняльні дані по властивостях політетрафторетилену з добавками технічного вуглецю й нанокристалічного алмаза, що дозволяє поліпшити властивості матеріалів.

Характеристики політетрафторетилену з добавками технічного вуглецю й нанокристалічного алмаза

Добавка	Модуль пружності при стиску, МПа	Коефіцієнт тертя	Відносна зносостійкість
Відсутня	4,2	0,21	1
Технічний вуглець (20%)	11,5	0,32	25
Нанокристалічний алмаз (5 %)	4,5	0,21	70

3. Пористі наноматеріали й наноматеріали зі спеціальними фізико-хімічними властивостями

У хімічній і багатьох інших галузях промисловості знайшли застосування наноматеріали в каталізаторах, фарбах, фільтрах, хімічних джерелах енергії й т.д.

Поверхня багатьох пористих наноструктур сама по собі має каталітичні властивості. Створення високопористих носіїв на основі ДНК є перспективним напрямком для розробки нових фільтраційних, каталітичних і композиційних систем.

Значна увага приділяється вивченню каталітичних, сорбуючих і фільтруючих властивостей вуглецевих нанотрубок стосовно до очищення газів від канцерогенних діоксинів.

Нанокристалічний TiO_2 знайшов застосування в приладах для очищення повітря від органічних забруднень побутового й промислового походження в різних приміщеннях: цехах, лікарнях, офісах і т.д. Принцип роботи приладів заснований на фотокаталітичному окислюванні органічних домішок на поверхні нанокристалічного TiO_2 під впливом ультрафіолетового випромінювання (рис. 12.1).

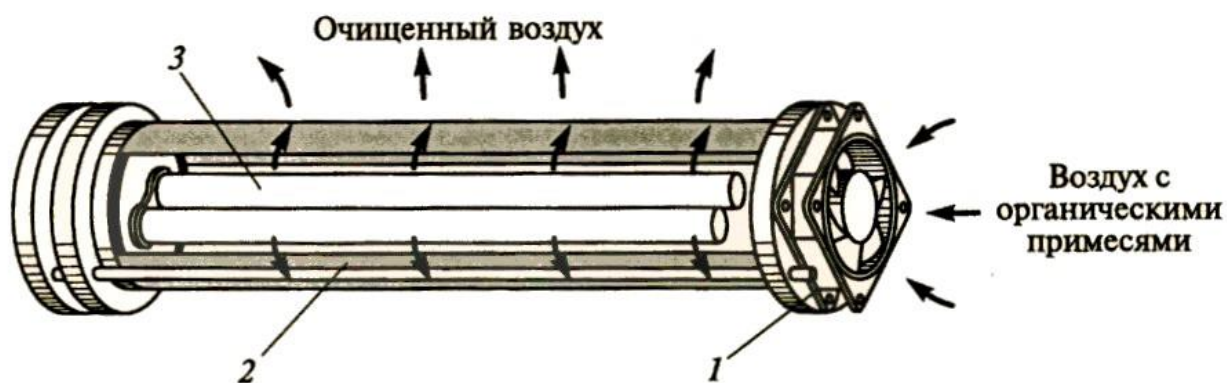


Рис. 1. Схема фотокаталітичного очисника повітря: 1 – вентилятор; 2 – фотокаталітичний елемент із покриттям з нанокристалічного TiO_2 ; 3 – ультрафіолетова лампа

Результати випробувань по очищенню повітря від різних хімічних сполук представлені в табл. 3.

Наведені в таблиці дані свідчать про ефективність фотокаталітичного окислювання, після якого очищене повітря містить невеликі кількості шкідливих з'єднань (набагато менші, чим допускається по нормах).

Таблиця 3

**Зміна концентрації домішок у повітрі після фотоокисного очищення
(замкнутий обсяг 190 л, $t = 2$ год)**

З'єднання	Концентрація, мг/м^3		
	початкова	кінцева	гранично допустими
Ацетон	270	15	200
Гексан	600	85	–
Бензол	25	0,5	5
Хлороформ	600	15	–
Монооксид вуглецю	50	0,1	20
Толуол	500	15	50
Піридин	5	0,01	5
Формальдегід	5	0,01	0,5
Дихлоретан	50	0,5	10
Ксилол	300	15	50

Для сонячних батарей і світлодіодів вважають перспективними наноплівки й високопористі шари з TiO_2 і CdSe .

Розроблено широку гаму пластинчастих і трубчастих фільтруючих елементів з пористої нержавіючої сталі із шаром з ультрадисперсного порошку на основі Ti або TiO_2 для виготовлення багат шарових фільтрів тонкого очищення. Тонкість фільтрації для газових середовищ таких фільтрів може доходити до 10 Нм (при перепаді тиску 0,1 бар) і для рідких середовищ - до 10-100Н (при перепаді тиску 2-5 бар). Поділ водно-масляних емульсій, очищення стічних вод і рідких радіоактивних відходів, фільтрація продуктів розпаду клітин, посвітління фруктових соків - далеко не повний перелік областей застосування фільтрів тонкого очищення.

Перспективне використання фулеренів і вуглецевих нанотрубок для водосорбуючих цілей.

Випускаються нанопорошки з'єднань літію й олова ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2 , LiVO_x , Sn_2) для електродів літійових акумуляторів, які використовують в автомобільній, космічній і військовій техніці. Такі важливі характеристики батарей, як ємність, термін служби, швидкість зарядки й інші, значно поліпшуються при використанні наноматеріалів. Ведуться роботи з дослідження можливості використання вуглецевих нанотрубок у літійових батареях. Високі розрядні характеристики очікуються за рахунок підвищення концентрації літію в нанотрубках у порівнянні із графітовими електродами.

Наноструктурні об'єкти мають незвичайні оптичні властивості, що дозволяє їх використати в декоративних цілях, наприклад при нанесенні покриттів на посуд.

Ультрадисперсні порошки Zn , Al , TiO_2 , ZnO застосовуються в лакофарбовій промисловості, для виготовлення чорнила для принтерів для антикорозійного захисту, у косметиці. Для моніторингу навколишнього середовища використають газові сенсори на основі напівпровідникових оксидів (Sn_2 , MoO_3 , WO_3 , Ti_2 , In_2O_3 й ін.).

На рис. 2 показана схема аналітичного пристрою із сенсорним шаром, що підігріває; це дозволяє визначати концентрацію C , CH_4 і C_2H_5OH , а також C , CH_4 і H_2 при зміні вологості.

Застосування наносенсорів досить перспективно.

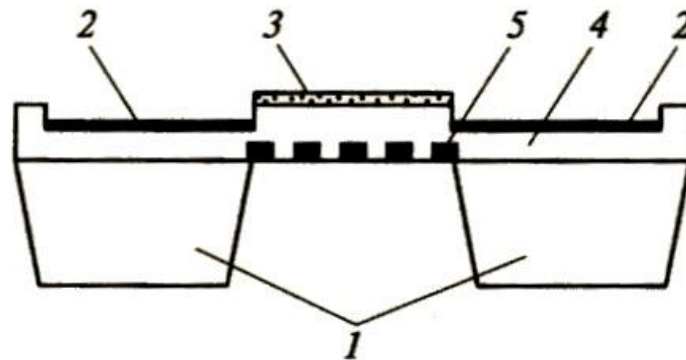


Рис. 2. Схема сенсорного пристрою на основі плівки $SnO_{2:1}$ – кремнієві підкладки; 2 – електроди; 3 – сенсорна плівка; 4 – ізолятор; 5 – нагрівач

3. Наноматеріали зі спеціальними фізичними властивостями

Наноматеріали можуть бути використані для виготовлення магнітомяких і магнітотвердих матеріалів; провідників, напівпровідників і діелектриків; деталей лазерної, вимірювальної, обчислювальної й атомної техніки.

Магнітні матеріали. Магнітом'які матеріали з високим рівнем статичних і динамічних магнітних властивостей виготовляють на основі $Fe-Si$ з із добавками Nb , Cu , Zr й інших перехідних металів. Після загартування з розплаву ці сплави аморфні, а робочі параметри досягаються після часткової кристалізації при температурі $530-550^{\circ}C$, коли виділяється впорядкована нанокристалічна фаза $Fe-Si$ (18-20) % з розміром часток близько 10 нм. Об'ємна частка наночастинок в аморфній матриці становить 60-80 %. Сплави мають низьку коерцитивну силу (5-10 А/м) і високою початковою магнітною проникністю при звичайних і високих частотах при малих втратах (200 кВт/м^3) на перемагнічування, що

забезпечує застосування в електротехніці й електроніці як трансформаторні сердечники, магнітних підсилювачів й імпульсних джерел живлення, а також у техніку магнітного запису й відтворення й т.д., забезпечуючи значну мініатюризацію цих пристроїв і стабільну роботу в широкому діапазоні частот й температур. Світовий випуск сплавів оцінюється на рівні 1000 т у рік.

При виготовленні покриттів голівок магнітного запису використовують нанокристалічні залізні плівки з добавками тугоплавких з'єднань (Zr, Al й ін.), отримані магнетронним розпиленням. Це дозволяє підвищити робочі характеристики голівок при високій термічній стабільності й зносостійкості.

Для виготовлення постійних магнітів невеликих розмірів використовуються нанокристалічні магнітотверді матеріали на основі С й Fe-Sm-M, одержувані методами механохімічного синтезу.

Магнітні наноматеріали, використовувані для виготовлення пристроїв зберігання й запису інформації (голівки, носії, диски й т.д.), дозволили значно підвищити щільність запису інформації й збільшити швидкість зчитування. Щільність зберігання інформації щорічно подвоюється.

Магнітні частки в полімерах і плівках можуть бути використані для створення ефективних нанокомпозитів для запису й зберігання інформації, що дозволяє щільність запису підвищити до 50 Гбит/см².

Магнітні властивості ультрадисперсних порошків використовуються у феромагнітних рідинах, застосовуваних як вакуумні ущільнення, глушителей коливань й в інших областях.

4 Нові захисні керамічні наноматеріали

Керамічні матеріали використовуються більш ніж в 150 областях й як конструкційні й у вигляді покриттів валів, підшипників, пропелерів,

телескопічних перископів і т.д. Нанокераміка має більшу твердість у порівнянні зі звичайною й використовується скрізь, де необхідні водонепроникність і захист від корозії. Наноструктури на основі карбиду кремнію дозволяють у кілька разів підвищити твердість матеріалів у порівнянні зі звичайним SiC. Наприклад, покриття NanoTuf™ для прозорих полімерних поверхонь дозволяє в кілька разів збільшити міцність пластику. При нанесенні покриття на пластикову поверхню утвориться надтверда плівка, що не тільки захищає від біологічних і хімічних агентів, але й від концентрованих ударів, наприклад від влучення куль. На рис. 12.3 наведений приклад тесту захисного скла солдатського шолома, обробленого NanoTuf™, у який випустили кілька куль.

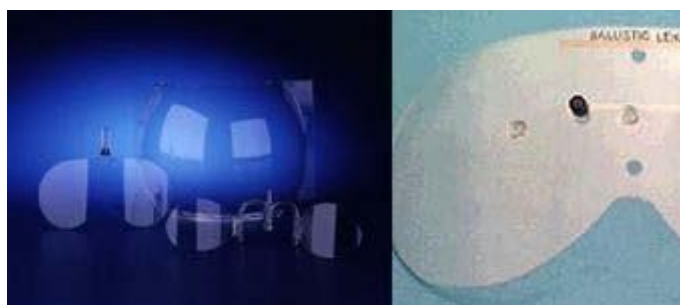


Рис. 3. Куленепробивний пластик, оброблений NanoTuf™

Розроблено спеціальна «електромеханічну фарбу», що дозволить міняти колір виробів на зразок хамелеона, а також одночасно запобігає корозії й зможе «затягувати» дрібні ушкодження на їхній зовнішній поверхні. Така фарба складається з великої кількості наномеханізмів, які дозволяють виконувати всі перераховані вище функції. Також за допомогою системи оптичних матриць, які будуть окремими наномашинами в «фарбі», можливо домогтися ефекту невидимості машини або літака. Мініатюрні камери зчитують зображення з однієї сторони виробу, передаючи його на фотоелементи на іншій стороні, формуючи, таким чином, зображення заднього тла попереду.

5. Нанотрубки-металлурги

У цей час встановлено, що нанотрубки можуть обробляти метали й інші матеріали досить незвичайним способом. Зокрема, нанотрубки можуть обробляти нанометрові порції металу технологією холодної обробки, виконуючи роль об'ємного преса. Наприклад, якщо багат шарову вуглецеву нанотрубку, що містить усередині метал (залізо, карбід заліза або кобальт) піддати впливу електронного променя з високою енергією, то можна витягати з металів наноструни.

Це відбувається завдяки зміні морфології нанотрубки під дією електронного променя (рис. 12.4).

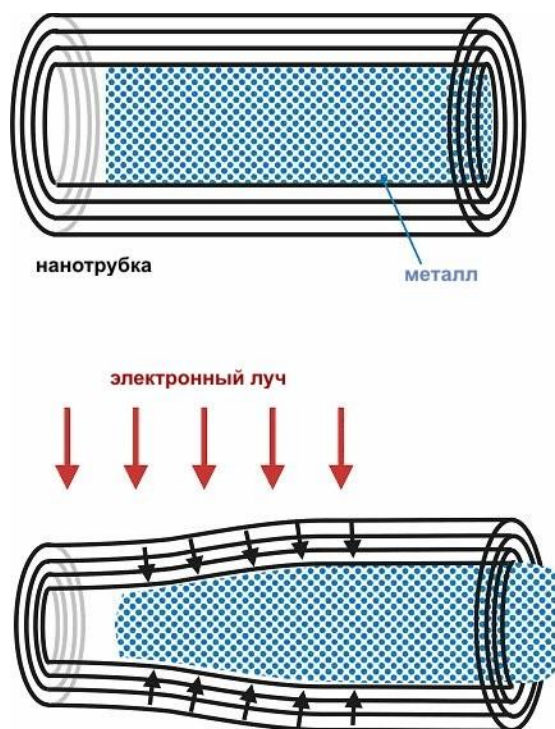


Рис. 4. Структурна схема деформації нанотрубки

Високоенергетичні електрони вибивають із нанотрубки окремі атоми вуглецю, і вона рівномірно звужується, приводячи до деформації будь-якої речовини, що перебуває усередині. Зміна кристалічної структури нанотрубки має таку силу впливу, що може обробляти такі тверді матеріали, як кобальт або карбід заліза.

Зміна її морфології за допомогою лучачи електронів дозволило створити нанометровий екструдер, що видавлює внутрішній матеріал з більшим зусиллям (рис.12.5).

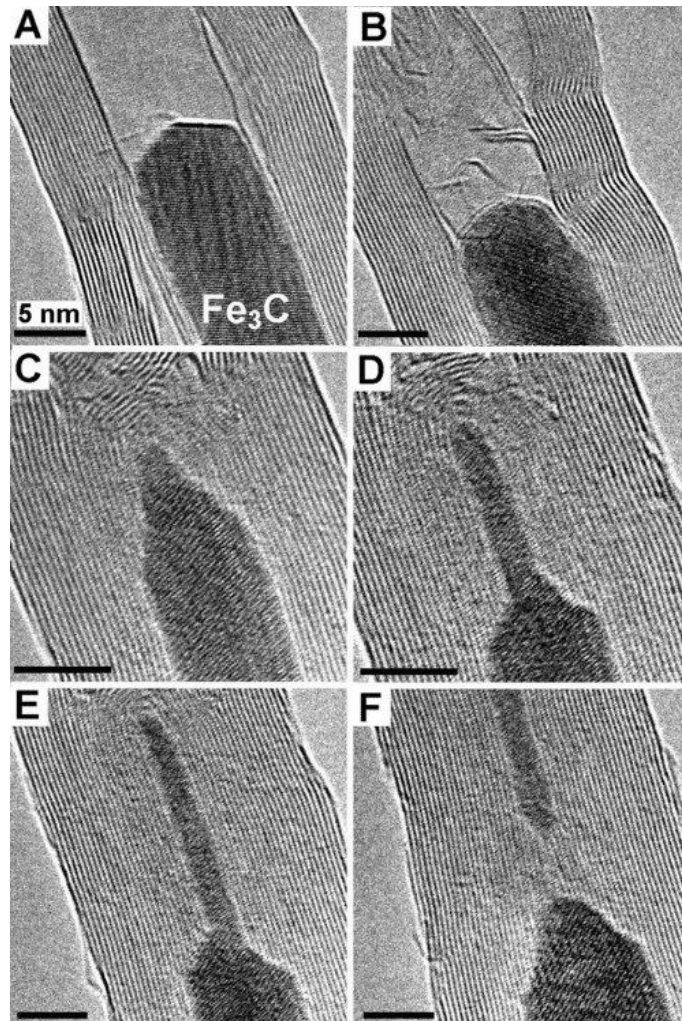


Рис. 5. Мікрофотографія видавлювання металів з нанотрубки

Як показали виміру, наноекструдер працює із зусиллям близько 40 ГПа в осьовому напрямку нанотрубки. Це дуже більша величина для нанорозмірного діапазону.

6. Мікро- і наноелектромеханічні системи

Достоїнством наноматеріалів є те, що завдяки їх особливим фізико-хімічним і фізико-механічним властивостям є можливість створення ультрамініатюрних систем.

Тунельні скануючі мікроскопи дозволяють здійснювати маніпуляції в

наноструктурах, що дозволяє створювати наноелектромеханічні (розміром менш 100 нм) системи - супермініатюрні сенсори, електромотори, перетворювачі, датчики, вентиля, клапани, конденсатори, резонатори й т.д.

Так, наприклад, дослідні зразки мікродвигунів з розміром ротора близько 1 мм розвивають 40 тис. об/хв. Наномашини можуть бути створені на основі наслідування природним аналогам. Існують два підходи до конструювання нанопристроїв. З одного боку, створення надмалих копій відомих макрооб'єктів й, з іншого боку - розробка принципово нових зразків, що не мають традиційних аналогів. При цьому є більші труднощі, наприклад при розмірі мікроавтомобіля в 1 мм точність обробки деталей повинна відповідати розмірам порядку 10 атомів. Виникає проблема змащення в нанозазорах, необхідність створення наноприводів й ін. Виготовлення самих конструкційних деталей мікро- і нанорозміру вимагає використання особливих прийомів порошкової й полімерної нанотехнології, а також спеціальних методів зборки, контролю й т.д.

Наноелектромеханічні системи можуть працювати в широкому діапазоні температур (від низьких температур аж до декількох сотень градусів) і в різних агресивних середовищах і можуть знайти застосування в оптичних перемикачах, комп'ютерах і стільникових телефонах.

Полімерні матеріали. За допомогою нанодрукованої літографії (рис. 12.6) виготовляють полімерні шаблони (темплати) з отворами діаметром 10 нм і глибиною 60 нм.

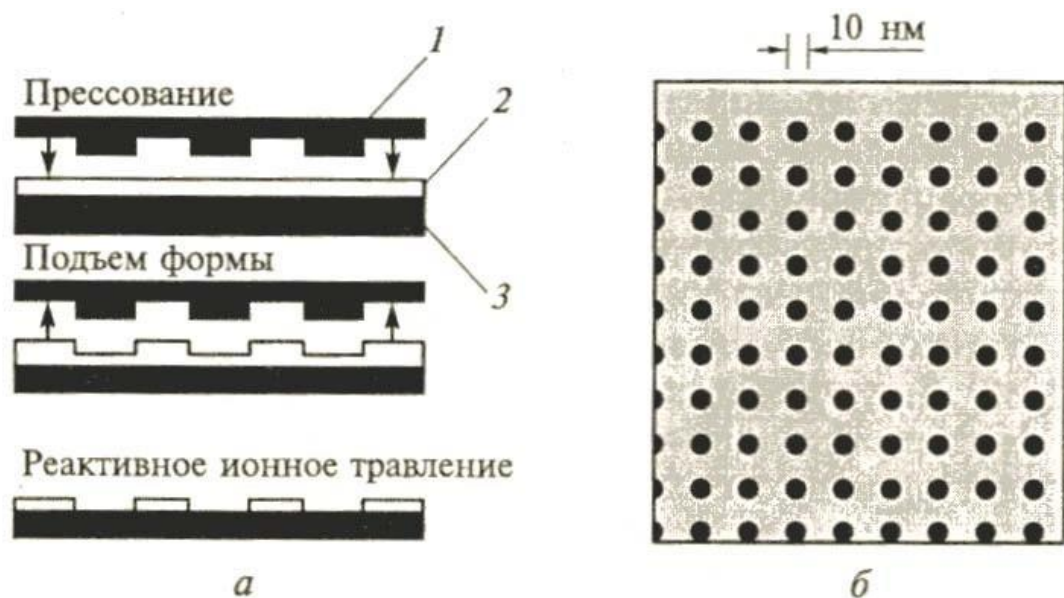


Рис. 6. Схема процесу нанодруківаної літографії:
а - 1 - штамп; 2 - полімерна основа; 3 - підкладка;
б - зображення поліметилметакрилатового шаблону із ґратами отворів, отримане скануючим електронним мікроскопом

Отвори утворюють квадратні ґрати із кроком 40 нм і призначені для розміщення нанооб'єктів типу вуглецевих нанотрубок, каталізаторів і т.д. Такі шаблони створюються шляхом деформації спеціальними штампами з наступним реактивним іонним втравлюванням полімерних залишків з отворів.

Матеріали, отримані методом «самозборки»

Розроблено метод літографічно індукованої самозборки наноструктур, при цьому ґрати формуються за рахунок матриці, що утвориться, стовпів, що ростуть із полімерного розплаву, що перебуває на кремнієвій підкладці (рис. 12.7).

При виготовленні мікрочипів для медичної діагностики використовується керована зборка ДНК-структур. Різні типи ДНК закріплюються на твердих підкладках (кремній, скло, полімери). Такі ДНК-матриці можуть включати від 10^2 до 10^5 сайтів, у кожному з яких

утримується від 10^6 до 10^9 амінокислот. Гібридизація ДНК приводить до виникнення електричних полів, які корисні для самозборки й утворення тривимірних структур ДНК.

Прикладом інтеграції двох методів зборки «зверху - вниз» й «знизу - нагору» може бути прийом зборки, здійснюваний в умовах механічної деформації (рис. 12.8).

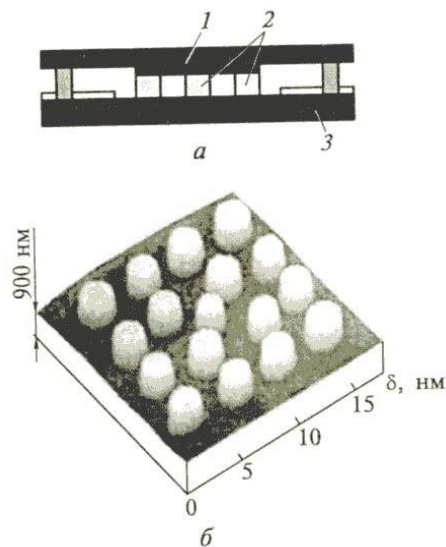


Рис.7. Схема самозборки наноструктур:
a - 1- маска; 2 - полімерні стовпи; 3 - кремнієва підкладка; *б* - зображення матриці стовпів поліметилметакрилату, отримане атомно-силовим мікроскопом

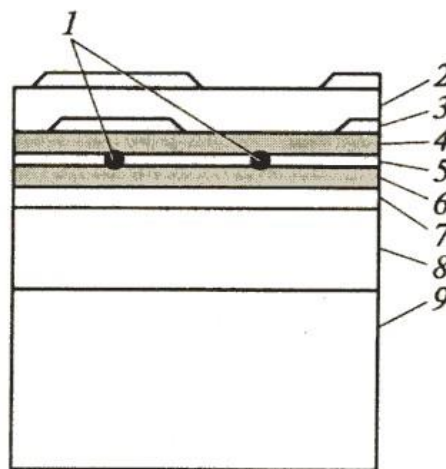


Рис. 8. Схема деформаційно-індукованої самозборки:
 1 - частки; 2 - кремнієва підкладка; 3 - включення InGaAs;
 4-6 - літографічно обложений шар AlGaAs, GaAs й AlGaAs відповідно; 7, 8 - шар

AlGaAs й *GaAs* відповідно; 9 - підкладка *GaAs*

У цьому випадку створення наногетероструктури AlGaAs/GaAs - це комбінація літографічно формованих поверхонь (фізичний процес «зверху - вниз»), а також шарів і часток, створюваних хімічним методом «нагору» (осадження, регульоване складом і деформацією).