

10.31653/smf45.2022. 123-133

Козицький С. В., Кіріяч С. В.*

Національний університет “Одеська морська академія”

*Технологічний інститут Британської Колумбії, Канада

ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Постановка задачі. Удосконалення технологій отримання високоякісних матеріалів завжди було актуальним завданням. Розвиток матеріалознавства в двадцять першому столітті спрямовано на отримання матеріалів з особливими властивостями, які вивчаються на молекулярному рівні при дослідженні характеристик макрооб'єктів. Ця область науки і техніки має назву нанотехнологія [1].

Аналіз досліджень і публікацій. Прийнято вважати засновником нанотехнологій Р. Ф. Фейнмана, який у 1959 році виступаючи перед членами Американського фізичного товариства зазначив [2]: “Я впевнений, що навчившись регулювати і контролювати структури на атомному рівні, ми отримаємо матеріали з абсолютно несподіваними властивостями і виявимо абсолютно незвичайні ефекти”. Вже у 1974 році японський фізик Н. Танігучі ввів термін «нанотехнологія», запропонувавши описувати механізми розміром меншим одного мікрона. У діапазоні розмірів 1 - 100 нанометрів змінюються фізичні і хімічні властивості речовин. Частинки таких розмірів надають зробленим з них матеріалам абсолютно нові властивості і поведінку [3].

Особливості поведінки наночастинок обумовлені рядом причин:

1. Усі методи отримання наноматеріалів можна умовно розділити на дві великі групи [4]. До першої групи відносять традиційні технології, які діють за схемою «зверху-вниз», відсікаючи зайвий матеріал від масивної заготовки. Подрібнення досягається шляхом розмолу [5], застосуванням кавітаційно-гідродинамічного метода [6], детонацією вибухових речовин [6], вибухом провідника [7] при проходженні потужного імпульсу струму та багаторазовою пластичною деформацією [8]. До другої групи відносяться фізичні та хімічні методи, коли навпаки з окремих атомів утворюють наноматеріали чи нановироби. В основі цих методів лежить отримання критичного зародку [9] та створення умов, що перешкоджають його подальшому росту. Нагрів матеріалу зумовлює досягнення високої температури та забезпечує перехід практично всіх вихідних речовин в газоподібний стан і подальшою конденсацією продуктів. Випаровування можна проводити з використанням горіння [10], високотемпературного син-

тезу [11], плазмового чи лазерного збудження [7], тощо. Синтезовані наноматеріали мають велику кількість різних дефектів.

2. У наночастинок велика доля поверхневих атомів (молекул). Так, у частинки 10 нм частка поверхневих атомів складає 30% [12], що пояснює активну взаємодію частинок із зовнішнім середовищем.

3. Зменшення розміру частинки приводить до збільшення сумарної поверхневої енергії, а тому до нерівноважного стану наночастинок; поверхнева енергія зростає у стільки разів [13] у скільки зменшується розмір частинки.

4. Параметри наночастинок знаходяться на межі класичних та квантових явищ [14] і чим менша частинка, тим сильніше виявляються її квантові властивості.

Тому пояснити особливість поведінки наночастинок в рамках класичної фізики та термодинаміки рівноважних процесів неможливо і необхідно застосовувати [14] нерівноважну термодинаміку [15] та квантову механіку [16].

Мета роботи: У морському транспорті велика кількість проблем вимагає ефективного вирішення. До основних проблем відносяться такі як ефективність суднових систем, збільшення ресурсу суднових механізмів та корпусу, збільшення ККД механізмів і захист довкілля від викидів. Ці проблеми можна вирішувати шляхом вивчення унікальних властивостей наноматеріалів та можливістю їх застосування.

У даній роботі зазначимо лише основні унікальні властивості наночастинок та наноматеріалів, які мають величезний потенціал для використання з метою збільшення ресурсу та надійності як судна так і його установок та систем.

Викладення основного матеріалу.

Зниження температури плавлення наноматеріалів. Кардинальна зміна властивостей у наноматеріалах розпочинається з певного порога, меншого за 100 нм [1]. Суттєвій зміні можуть підлягати навіть такі характеристики матеріалів, які вважаються незмінними і постійними, наприклад, температура плавлення.

При зменшенні розміру частинок зростає їх поверхнева енергія. В результаті зменшується температура плавлення частинки.

Вираз для температури плавлення сферичної частинки радіуса r має вигляд [17]

$$T_{nl}(r) = T_{nl} \left(1 - \frac{2}{L\rho_T r} (\sigma_T - \sigma_p) \left(\frac{\rho_T}{\rho_p} \right)^{2/3} \right),$$

де T_{nl} та $T_{nl}(r)$ – температури плавлення масивного матеріалу та наночастинки радіуса r даного матеріалу, ρ_T , ρ_P і σ_T , σ_P – густина і поверхневий натяг твердого та рідкого стану, L – питома плавлення матеріалу.

Наприклад, температура плавлення кристалу CdS становить близько 1600 °С, а наночастинки CdS розміром 2 нм плавляться при 400 °С; для кристалів міді температура плавлення 1073 °С, а для наночастинок розміром 20 нм – 490 °С. Аналогічне суттєве зниження температури плавлення зі зменшенням розмірів нанoeлементів характерне для всіх наноматеріалів [18], які утворені з наночастинок розміром менше 100 нм.

Збільшення міцності та пластичності матеріалів, утворених нанорозмірними елементами. Для металічних матеріалів вплив розміру зерна d на твердість і межу текучості описується співвідношенням Холла-Петча [19]

$$H = H_0 + kd^{-1/2};$$

$$\sigma_y = \sigma_{y0} + k' d^{-1/2},$$

де H_0 , σ_{y0} – твердість та внутрішня напруга (яка перешкоджає розповсюдженню пластичного зсуву в тілі зерна) при великому розмірі зерна, k – коефіцієнт пропорційності для кожного матеріалу.

Закон Холла-Петча (рис. 1) виконується для наноматеріалів при розмірі $10 < L < 200$ нм.

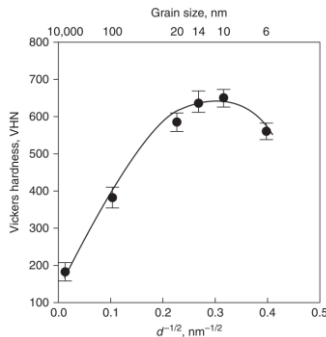


Рис. 1. Залежність твердості за Віккерсом нанокристалічного нікелю від розміру зерна [19]

Парадокс міцності і пластичності в наноструктурованих матеріалах. Відомо, що для звичайних матеріалів чим він міцніший тим менше ресурс його пластичності. Однак, було експерименталь-

но доведено, що в отриманих наноструктурних зразках можуть спостерігатися одночасно дуже високі міцнісні властивості та надпластичність як при відносно низьких так і високих температурах [8]. Зростання як міцності так і пластичності проявляють метали після інтенсивних пластичних деформацій.

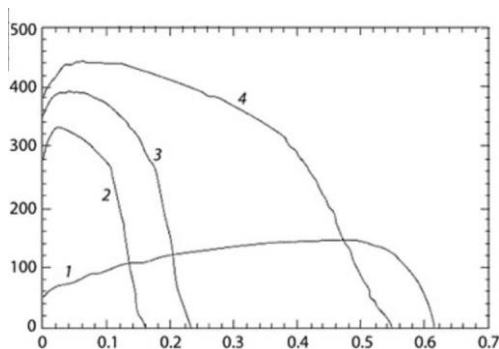


Рис.2. Криві залежності напруги, що приводить до течії наноструктурних матеріалів Cu, від величини відносної деформації [8]

Результати механічних випробувань на розтяг для Cu-матеріалу показані на рис. 2, де наведені криві «напруга-деформація» для грубозернистого та нанорозмірного Cu (крива 1 – грубозернисті Cu-матеріали з розміром зерен близько 30 мкм, 2 – матеріал після холодної прокатки, 3 – матеріал підданий двом проходом пресування та 4 – матеріал, підданий інтенсивній деформації з числом пресування, рівним 16). Матеріал 4 демонструє не тільки подальше зростання міцності, що досягає рекордних значень для Cu, але і значне збільшення пластичності. Аналогічна закономірність була виявлена в Ti-матеріалі, підданому інтенсивній пластичній деформації та для інтерметалідів Ni_3Al [8].

Фізична природа нового явища пов'язана з формуванням наноструктур в умовах великих пластичних деформацій. Наноструктури, що формуються в результаті інтенсивної пластичної деформації, якісно відрізняються від мікроструктур, що утворюються після звичайних деформацій [20]. При інтенсивній пластичній деформації відбувається перехід дислокацій з об'єму кристала на його границі. В результаті зростає кількість дефектів структури, що приводить до зміни таких фундаментальних властивостей, як міцність та пластичність.

Корозійна стійкість. Розмір зерна в металах впливає не лише на міцність, але і на корозійні властивості матеріалу. Експерименти [21] демонструють, що звичайні вуглецеві сталі у наноструктурному стані демонструють високі корозійні властивості, кращі ніж спеціальні нержавіючі сталі.

Наноструктурована сталь – це сталь, властивості якої значною мірою залежать від наявності в структурі нанорозмірних компонентів блокової полігонізованої структури, яка призводить до суттєвого підвищення міцності без помітної втрати пластичності і в'язкості металу. Наноструктуровані сталі володіють підвищеними фізико-механічними властивостями. Міцність такої сталі зростає в 3 - 4 рази, а твердість – на порядок, крім того багаторазово збільшується корозійна стійкість [22].

Підшихтовка. Розвиток порошкової металургії з використанням наноматеріалів дозволяє отримувати матеріали та вироби практично з широким спектром властивостей, а також вирішувати безвідходні чи маловідходні технологічні процеси отримання деталей складної форми.

Цікавим і перспективним напрямком у порошковій металургії є підшихтовка нанопорошків до звичайних порошків при їх пресуванні і спіканні [18]. При підшихтовці 0,1 - 0,5% нанодисперсного нікелю до звичайних порошків заліза і нікелю пористість порошкових виробів знижується на 4 - 7% при одночасному зниженні температури спікання на 150 - 200°C.

Прояв ефекту зміцнення та надпластичності в сплавах алюмінію та титану з підшихтовкою нанопорошків робить перспективним їх застосування для виготовлення деталей та виробів складної форми [22].

При отриманні порошкової нікель-молібденової сталі заміна карбонільного нікелю на нанооксалат нікелю підвищила міцність виробів в 1,5 рази, а їх пластичні властивості – в 4 рази [21]. При підшихтовці 3-5% нанопорошку Al до порошків Al мікронних розмірів після пресування отримують матеріал, який пластичний та міцністю не поступається Fe.

Супергідрофобні матеріали. Особливістю таких матеріалів є вкрай низький показник змочування водою, високий крайовий кут ($> 150^\circ$) та малий кут нахилу поверхні до горизонту ($< 5^\circ$), при якому крапля води скочується з поверхні [23, 24]. Кут змочування водою

визначається властивостями і структурою приповерхневого шару завтовшки в декілька нанометрів, нанесеного на матеріал.

Для отримання супергідрофобного стану поверхні автори роботи [23] застосовували частки оксиду кремнію з первинним діаметром 16 нм. При нанесенні таких часток в гексані у присутності диметилдихлорсилану на поверхню скляної підкладки відбувалася їх агрегація. Так вдавалося досягти супергідрофобного стану підкладки з крайовим кутом 170° .

Автори роботи [24] для створення поверхневих супергідрофобних текстур використали метод нанесення на підкладку каталізатора острівців нікелю шляхом розплавлення тонкої нікелевої плівки і вирощування на острівцях вуглецевих нанотрубок у плазмовому розряді. На отриману поверхню хімічним осадженням наносять тонкий шар політетрафторетилену. В результаті крайові кути утвореної структури досягають значення 170° .

Такі матеріали володіють рядом унікальних функціональних властивостей – водонепроникністю, стійкістю до корозії, стійкістю до органічного та неорганічного обростання [25], що суттєво збільшує ресурс корпусу судна. Поблизу гідрофобної поверхні таких матеріалів полегшено ковзання рідкого потоку. Це призводить до того, що частинки пилу і бруду змиваються під силою тяжіння води [26].

Наноприсадки до мастильних матеріалів. Однорідність та стабільність мастильної речовини, в якій наночастинки були впроваджені, визначає її здатність працювати надійно. Швидкість, з якою наночастинки осідають, є важливим параметром, що визначає колоїдну стійкість, і може бути обчислена за допомогою закону Стокса

$$v = \frac{2(\rho_n - \rho_p)gr^2}{9\mu}$$

де v – усталена швидкість осідання, ρ_n – густина наночастинки, ρ_p – густина рідини, g – прискорення вільного падіння, r – радіус наночастинки, а μ – динамічна в'язкість рідини.

Це рівняння вказує, що у даному мастилі, коли розмір добавок до наночастинок зменшується в 10 разів, час осідання збільшиться в 100 разів. Отже, поліпшення стабільності диспергування наночастинок можливе за допомогою зменшення їх розміру.

За результатами проведених експериментальних досліджень [27] показано, що створити стабільні розчини з наночастинками оксидів металів TiO_2 та Al_2O_3 на основі компресорних мастил можливо лише

з використанням поверхнево активних речовин. Доведена доцільність застосування для таких цілей поверхнево активних речовин таких як олеїнова кислота та Span 80. Показано [28], що оптимальна концентрація поверхнево активних речовин для створення стабільного розчину з наночастинками залежить від їх концентрації та середнього розміру.

Дослідження [29] показали, що присадки наночастинок до базового мастильного матеріалу суттєво впливають на трибологічні властивості таких мастильних систем. Дисульфід молібдену та дисульфід вольфраму утворюють фулереноподібні структури які вивчалися як мастильні добавки [30]. Ці сполуки демонструють чудове зменшення тертя до 0,05. Присадки оксидів металів до мастильних матеріалів [31] суттєво збільшують ресурс пар тертя шляхом утворення плакувальної плівки.

Концентрація наночастинок, впроваджених у мастило, значно впливає на трибологічні властивості мастильних систем на їх основі [32]. Існує оптимальна концентрація, при якій коефіцієнт тертя досягає мінімуму і вважається, що це виникає коли наночастинки покривають контактуючі поверхні. Коли концентрація наночастинок занадто низька, покриття наночастинками може бути недостатнім для запобігання зачеплення поверхонь у місцях контакту. Однак, коли концентрація наночастинок занадто висока, тоді можлива їх агрегація, при якій утворюються великі скупчення, які можуть діяти як абразивні тіла, що веде до різкого збільшення їх зносу [33].

Оскільки площа поверхні одного граму частинок розміром 10-15 нм складає величину 100-200 квадратних метрів в залежності від матеріалу наночастинок [31], стає зрозумілим, чому присадки наночастинок на 1-2 порядки менші, ніж присадки мікронних матеріалів, що використовуються для аналогічних цілей. Зауважимо, що ряд інших дослідників вважають, що при певній концентрації трибологічні властивості різко змінюються [33].

Вплив наноприсадок на ефективність судових палив. Наноприсадки до палив збільшують повноту згоряння вуглеводнів і запобігають окисленню сірки та азоту [34]. Завдяки такій дії паливні компоненти мають виражений екологічний та ресурсо- і енерго зберігаючий ефекти, роблячи наноприсадки вкрай актуальними в сучасній технології спалювання традиційних палив.

Були проведені експериментальні вимірювання та аналіз викидів вихлопних газів та характеристик горіння дизельного пального при

використанні добавки нанопорошкового алюмінію [35]. Додавання 5 грам нанорідини алюмінію на літр дизельного пального не тільки зменшує витрати палива за рахунок збільшення теплоти згорання, але також знижує концентрацію шкідливих речовин у викидах вихлопних газів у дизельному двигуні.

Зазначені унікальні властивості наноструктурованих матеріалів суттєво змінюють їх функціональні властивості [36], а їх практичне використання приводить до підвищення ефективності суднових механізмів [37].

Висновки.

1. Наноструктурованим матеріалам притаманні унікальні властивості, які не проявляють відповідні монокристалічні та полікристалічні тіла і сплави.

2. Наноструктуровані матеріали одночасно мають збільшену міцність та пластичність, корозійну стійкість, супергідрофобність, можуть змінювати механізм ковзання на кочення між зсувними поверхнями та утворювати зносостійку і міцну трибоплівку на зсувних поверхнях, збільшують тепловий ефект палива та зменшують забруднення довкілля.

3. Широке застосування наноматеріалів у судновій галузі приведе до суттєвого збільшення ресурсу обладнання та зменшення витрат палива, зниження забруднення довкілля та економії ресурсів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ch. Pul and F. Outsen Introduction to nanotechnology. London: John Wiley & Sons, 2003. 336 p.

2. Feynman, Richard P. There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics // Miniaturization / Gilbert, Horace D. – Reinhold, 1961. – P. 282–296.

3. Valiulis A. A history of materials and technologies development / A.Valiulis. – Technika, 2014. – 444 p.

4. Наноматеріали і нанотехнології / Азаренков М. О., Неклюдов І. М. та інші. – ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2014. – 316 с.

5. Азаренков М. О., Неклюдов І. М., Береснев В. М., Воеводін В. М., Погребняк О. Д., Ковтун Г. П., Соболев О. В., Удовицький В. Г., Литовченко С. В., Турбін П. В., Чишкала В. О. – 2014. – 323 с.

6. ТКАЧ О. П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні / О. П. ТКАЧ. – Суми: СумДУ, 2014. – 127 с.

7. Наноматеріали і нанотехнології: підруч. для студентів ВНЗ / під заг. ред. В. О. Богуслаєва. – Запоріжжя: АТ "Мотор Січ", 2015. – 202 с.
8. Козицький С. В. Особливості поведінки наночастинок при взаємодії з парами тертя/ С. В. Козицький, С. В. Кіріян. // Матеріали науково-технічної конференції «Морський та річковий флот: експлуатація і ремонт». – Одеса, 2021. – С. 76-81.
9. Козицький С. В. Молекулярна фізика / С. В. Козицький, А. Н. Золотко. – Одеса: Астропринт, 2011. – 352 с.
10. Poletaev N. I. Formation of Condensed Combustion Products in Metal Dust Flames: Nucleation Stage Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2015, Vol. 51, No. 3, pp. 299–312.
11. Козицький С. В. Дослідження сульфиду цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється: [монографія] / С. В. Козицький, Ю. Ю. Бачеріков. – Одеса: Астропринт, 2016. – 272 с.
12. Козицький С. В. Особливості дії наночастинок / С. В. Козицький, С. В. Кіріян. // Матеріали науково-технічної конференції «Морський та річковий флот: експлуатація і ремонт». – Одеса, 2019. – С. 49–52.
13. Kozyskyi S. V. Effectiveness of nanomaterial utilization in ship's mechanisms / S. V. Kozyskyi, S. V. Kiriiian. // Суднові енергетичні установки. – 2019. – №39. – С. 101–106.
14. Kozyskyi S. V. Properties and behavior of nanoparticles / S. V. Kozyskyi, S. V. Kiriiian. // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №44. – С. 15–26.
15. Сугаков В. Й. Основи синергетики / В. Й Сугаков. – К.: Обереги. 287 с .
16. Глауберман А. Ю. Квантова механіка / А. Ю. Глауберман. – Одеса: Астропринт, 2017. – 526 с. – (2 видання).
17. Sun J. The melting behavior of aluminum nanoparticles / J. Sun, S. L. Simon. // *Thermochimica Acta*. – 2007. – №463. – С. 32–40.

18. Сучасні аспекти трибології у транспортних засобах / В. А. Косенко, О. Г. Добровольський, Н. Ф. Кущевська, В. В. Малишев. – Київ: УН-Т "Україна", 2016. – 365 с.

19. Whang S. H. Nanostructured Metals and Alloys: Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications / S. H. Whang. – USA: Polytechnic Institute of NYU, 2011. – 840 p.

20. K.GajananS.N.Tijare Applications of nanomaterials/ Proceedings International Conference of Materials? Minerals and Energy 2016 Pragesh? India / Volume 5, Issue 1, Part 1, 2018, Pages 1093-1096 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.187>.

21. Olçay Özdemir^{1,*} and Turkan Kopaç^{2,*} Recent Progress on the Applications of Nanomaterials: A Review/ Materials (Basel). 2022. doi: [10.3390/ma15155109](https://doi.org/10.3390/ma15155109).

22. Vinogradov A. Y. Nanocrystalline Materials / A. Y. Vinogradov, S. R. Agnew. // Fatigue / in Encyclopedia of Nanotechnology. – 2004. – P. 2269–2288.

23. Surfactants adsorption at hydrophobic and superhydrophobic solid surfaces / M. Ferrari, F. Ravera, S. Rao, L. Liggieri. // Applied Physics Letters. – 2006. – №89. – С. 053104-01–053104-03.

24. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests / [K. Lau, J. Bico, K. Teo, та ін.]. // Nano Letters. – 2003. – №3. – С. 1701–1705.

25. Martines E. Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of regular nanopatterns / Martines E., Seunarine K., Morgan H., Gadegaard N., Wilkinson C.D., Riehle M. // Nano Lett., 5, 2007. - 2005.

26. W. Ding, M. Fernandino^{a)}, and C. A. Dorao Conical microstructures as a route for achieving super-repellency in surfaces with intrinsic hydrophobic properties. / Appl. Phys. Lett. **115**, 053703 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5096776>.

27. Experimental study of the effect of nanoparticles TiO₂ on the thermophysical properties of the refrigerant R141b / O. Khliyeva, T. Lukianova, Y. Semenyuk, V. Zhelezny. // Eastern European journal of enterprise technologies. – 2018. – №6. – С. 33–41.

28. An influence of Al_2O_3 nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase / V. Zhelezny, I. Motovoy, O. Khliyeva, N. Lukianov // *Thermochimica Acta*. – 2019. – №671. – С. 170–180.

29. Bassem A. Tribological Properties of Nanoparticle-based Lubrication Systems / Bassem A. – Texas A&M University, 2013. – 181 p.

30. Fullerene-like MoS_2 Nanoparticles and Their Tribological Behavior / [R. Rosentsveig, A. Gorodnev, N. Feuerstein та ін.]. // *Tribology Letters*. – 2009. – №36. – С. 175–182.

31. Kozytskyi S. V. Effectiveness of nanomaterial utilization in ship's mechanisms / S. V. Kozytskyi, S. V. Kiriian. // *Суднові енергетичні установки*. – 2019. – №39. – С. 101–106.

32. Frictional Properties of Confined Nanorods / A. Mustafa, N. Belman, Y. Golan, J. Israelachvili. // *Advanced Materials*. – 2006. – №18. – С. 2589–2592.

33. Dispersity, stability and tribology behavior of modified nanoserpentine in lubricating oil / [Y. Yan, X. Yan, C. Yang та ін.]. // *Industrial Lubrication and Tribology*. – 2022. – №74. – P. 698–705.

34. Покращення екологічних характеристик та економічних показників суднових дизелів шляхом хімічної обробки палива / 2018 / Одеса / Режим доступу: <https://events.pstu.edu/konkurs-energy/wpcontent/uploads/sites/2/2018/03/Енергія.pdf>.

35. Aqueous Aluminum Nanofluid Combustion in Diesel Fuel / M. Kao, C. Ting, B. Lin, T. Tsun. // *Journal of Testing and Evaluation*. – 2008. – №36(2). – P. 1–6.

36. Aluminum oxide and copper oxide nanodiesel fuel properties and usage in a compression ignition engine / S. Gumus, H. Ozcan, M. Özbeu, B. Topaloğlu. // *Fuel*. – 2016. – №163. – С. 80–87.

37. Козицький С. В. Особливості поведінки наночастинок при взаємодії з парами тертя/ С. В. Козицький, С. В. Кіріян. // *Матеріали науково-технічної конференції «Морський та річковий флот: експлуатація і ремонт»*. – Одеса, 2020. – С. 72-76.