

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до проведення практичних занять та організації самостійної роботи
з навчальної дисципліни

«ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО І НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

(для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти всіх форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійна програма «Хімічні технології та інженерія в міському господарстві та будівництві»)

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2024

Методичні рекомендації до проведення практичних занять та організації самостійної роботи з навчальної дисципліни «Хімічне матеріалознавство і нанотехнології» (для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти всіх форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійна програма «Хімічні технології та інженерія в міському господарстві та будівництві») / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : О. В. Саввова, Г. К. Воронов. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 42 с.

Укладачі: д-р техн. наук, проф. О. В. Саввова,
канд. техн. наук К. Г. Воронов

Рецензент

О. П. Арсеньєва, доктор технічних наук, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій,
протокол № 5 від 14.12.2022*

Методичні рекомендації призначені для здобувачів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Подано вимоги до оформлення, засоби та послідовність виконання завдань, список рекомендованих джерел, наведено приклади оформлення робіт.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Практична робота № 1 Шляхи мінімізації негативного впливу технологій на довкілля.....	5
Практична робота № 2 Оцінка та заходи підвищення екологічності керамічного та склотарного виробництва.....	9
Практична робота № 3 Способи зображення формул силікатів.....	12
Практична робота № 4 Гомогенні фазові перетворення. Спінодальний розпад твердого розчину.....	15
Практична робота № 5 Механохімічний синтез.....	19
Практична робота № 6 Дезінтеграція твердих тіл.....	27
Практична робота № 7 Нанокераміка.....	33
Список рекомендованої літератури.....	41

ВСТУП

Ці методичні рекомендації призначені для виконання практичних робіт з дисципліни «Хімічне матеріалознавство та нанотехнології» та ін., а також стануть у нагоді для виконання курсових робіт, курсових проєктів, дипломних випускних робіт тощо.

Їхнє використання в навчальному процесі сприятиме підвищенню якості підготовки спеціалістів шляхом творчого використання отриманих знань для вирішення конкретних технологічних завдань стандартного та ситуаційного характеру.

Дисципліна «Хімічне матеріалознавство та нанотехнології» спрямована на реалізацію програмних компетентностей щодо розв'язання науково-прикладних задач хімічної технології та матеріалознавства з урахуванням суспільних, державних та виробничих інтересів, чинного законодавства.

Дисципліна спрямована на вивчення сучасних вимог та проблеми підвищення екологічної безпеки синтетичних речовин, кінетики і механізмів хімічних реакцій у твердих тілах та розробки наукових підходів щодо розробки наноструктурованих матеріалів.

Матеріали методичних рекомендацій відповідають програмі з дисципліни «Хімічне матеріалознавство та нанотехнології» за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології та інженерія», третій (освітньо-науковий) рівень.

ПРАКТИЧНА РОБОТА № 1
ШЛЯХИ МІНІМІЗАЦІЇ НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ
ТЕХНОЛОГІЙ НА ДОВКІЛЛЯ

**Вибір найкращих доступних технологій з метою забезпечення
ресурсоефективності та мінімізації негативного впливу на довкілля**

Наразі офіційне визначення ефективної технології таке: «Найкраща доступна технологія (далі – НДТ) – технологія виробництва продукції (товарів), виконання робіт, надання послуг, яка визначається на основі сучасних досягнень науки та техніки та найкращого поєднання критеріїв досягнення цілей охорони навколишнього середовища за умови наявності технічної можливості її застосування». Це визначення достатньо близьке до того, що закріплено в Директиві 2010/75/ЄС про промислові емісії, основний законодавчий документ ЄС, що встановлює обов’язковість застосування НДТ для галузей економіки, віднесених до основних забруднювачів навколишнього середовища (далі – ОЗ), що залучають до виробництва значні кількості сировинних енергетичних ресурсів.

Директива 2010/75/ЄС є фактично третьою, яка визначає вимоги до комплексних природоохоронних дозволів. Вперше в Європейському Союзі комплексні дозволи були введені в дію Директивою 96/61/ЄС «Про комплексне запобігання та контроль забруднення (довкілля)» (далі – Директива 96/61/ЄС). Директива 96/61/ЄС була прийнята в 1996 р., потім до неї вносилися зміни. У версії 2008 р. було відображено нормування викидів парникових газів, що не входять до системи торгівлі квотами.

Визначення найкращої доступної технології (Best Available Technique) з уточненнями того, як застосовуються НДТ у європейській практиці: «Найбільш ефективні новітні розробки для різних видів

діяльності, процесів та способів функціонування, які свідчать про практичну доцільність використання конкретних технологій дозволів на викиди / скиди (забруднювальних речовин) у навколишнє середовище з метою запобігання забрудненню, або, коли запобігання практично неможливо, мінімізації викидів / скидів у навколишнє середовище в цілому».

Уточнення такі: – поняття «технології» відноситься як до технологій, що використовуються, так і до способів проектування, створення, обслуговування, експлуатації та виведення підприємств з експлуатації; – «доступні технології» означають технології, розроблені в масштабах, що дозволяють їх запровадити у відповідній галузі промисловості економічно та технічно здійсненним способом з урахуванням відповідних витрат та вигод; – «найкращі» означають такі, що дозволяють найбільш ефективним способом досягти загального високого рівня захисту навколишнього середовища в цілому».

Таким чином, досвід застосування НДТ безпосередньо пов'язаний із впровадженням для країн-членів Європейського Союзу системи комплексних природоохоронних дозволів для ключових підприємств-забруднювачів ОЗ. Водночас у Директиві 2010/75/ЄС йдеться про технологію в найбільш широкому її сенсі – технологію як сукупність методів обробки, виготовлення, зміни стану, властивостей, форми, сировини, матеріалу, що застосовуються в процесі виробництва для отримання готової продукції. Точніше, мабуть, було використовувати термін «методи» (techniques), але в українському законодавстві вже закріплений інший підхід.

Також найкращі доступні технології – це нові рішення, спрямовані на захист одного із середовищ або на вирішення конкретної проблеми. Це пов'язано з історією питання і з еволюцією поняття НДТ, а також з тим, що привабливість ідеї впровадження НДТ, покликаних забезпечити високий

рівень захисту ОЗ, поширюється на різні галузі економіки, включаючи житлово-комунальне господарство, міське господарство, електромережі, теплові мережі тощо.

У Сполучених Штатах Америки в 1972 році, у межах реалізації Акту про чисту воду (Clean Water Act) щодо організованих джерел скидів ставили за вимогу очищення стічних вод відповідно до найкращих доступних технологій (Best Available Technologies – буквально технології, а не методи). Судячи з публікацій того часу та рекомендацій для фахівців, які розробляли обґрунтовальні матеріали для отримання дозволів, йшлося про технології очищення стічних вод, а також про основні технологічні процеси, внаслідок яких ці води утворювалися.

На сьогодні виникла низка визначень, роз'яснень і критеріїв віднесення технологій до НДТ; деякі з них згадуються і сьогодні. Наприклад, у «Діловому словнику» стверджується, що НДТ – це технологія очищення стічних вод, ефективність якої, як мінімум, не поступається ефективності очищення шляхом пропускання через шар активованого вугілля. Однак уточнення щодо складу вод, характеристик активованого вугілля та ін. цей словник не наводить.

Критерії для визначення найкращих доступних технологій:

- 1) використання технологій з утворенням малої кількості відходів;
- 2) використання менш небезпечних речовин;
- 3) сприяння відновленню та переробленню речовин, утворених та використаних у процесі, та відходів за відповідних обставин;
- 4) порівняні процеси, технічні засоби та методи експлуатації, що були успішно апробовані в промисловому масштабі;
- 5) технологічні досягнення та зміни у наукових знаннях і розумінні;
- 6) характер, вплив та обсяг обумовлених викидів;
- 7) введення в експлуатацію для нових та існуючих об'єктів;

- 8) строк, необхідний для впровадження найкращої доступної техніки;
- 9) споживання та характер сировини (зокрема води), що використовується у процесі, та енергоефективність;
- 10) необхідність запобігати загальному впливу викидів на довкілля та ризикам для нього або зменшувати його до мінімуму;
- 11) необхідність запобігати аваріям та мінімізувати наслідки для довкілля;
- 12) інформація, опублікована міжнародними організаціями.

Інтегрований підхід щодо запобігання забрудненню промисловими викидами та його контроль

Згідно з Директивою Європейського Парламенту і Ради 2010/75/ЄС для запобігання, зменшення та, наскільки це можливо, усунення забруднення, що виникає внаслідок промислової діяльності, відповідно до принципу «забруднювач платить» та принципу запобігання забрудненню, необхідно встановити загальні рамки для контролю основної промислової діяльності, забезпечуючи розсудливе управління природними ресурсами та враховуючи, за необхідності, економічну ситуацію та конкретно характеристики місцевості, де провадять промислову діяльність.

Різні підходи до здійснення контролю за викидами у повітря, воду чи ґрунт окремо одне від одного можуть сприяти зміщенню забруднення з одного компонента довкілля в інший, замість того, щоб забезпечувати захист довкілля загалом. Тому доцільно передбачити інтегрований підхід до запобігання та контролю за викидами у повітря, воду та ґрунт, поводження з відходами, енергоефективності та запобігання надзвичайних ситуацій. Такий підхід також сприятиме забезпеченню рівних умов у Союзі шляхом узгодження екологічних вимог до промислових об'єктів.

Питання для самоконтролю

1. Дати визначення «Найкраща доступна технологія».
2. Охарактеризувати застосування НДТ для галузей економіки, віднесених до основних забруднювачів навколишнього середовища (Директива 2010/75/ЄС).
3. Назвати критерії для визначення найкращих доступних технологій.
4. Охарактеризувати інтегрований підхід щодо запобігання забрудненню промисловими викидами та його контроль.

ПРАКТИЧНА РОБОТА № 2

ОЦІНКА ТА ЗАХОДИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОСТІ КЕРАМІЧНОГО ТА СКЛОТАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Збільшення попиту на керамічну та скляну продукцію спричиняє розширення скляного виробництва, а, отже, збільшення енерго-, водо- та ресурсоспоживання.

Зростання потужностей скляних заводів, використання різноманітних сировинних матеріалів, високопродуктивного обладнання, застосування хімічних процесів призвели до того, що скляні заводи стали джерелами забруднення атмосферного повітря, водних об'єктів, ґрунту, а також джерелами шуму та вібрації. Тому подальший розвиток скляної промисловості має бути тісно пов'язаний з вирішенням завдань підвищення екологічної безпеки виробництв.

Результати аналізу зразків ґрунту виявили забруднення території промайданчиків поблизу склотарних заводів по сульфатам та важким металам (далі – ВМ), що свідчить про вплив процесів розпалювання

сировинних матеріалів (рН, сульфати) та роботи механічного виробництва (ВМ). Спостерігається забруднення території з перевищенням вмісту нітратів близько 2,6 ГДК, перевищенням вмісту сульфатів порівняно з контрольним значенням 400 мг/кг ґрунту досягає 734 мг/кг ґрунту.

Оцінка екологічності склотарного виробництва заснована на розрахунку комплексного коефіцієнта екологічності:

$$K = N \times \Pi \times M, \quad (1)$$

де N – ефективність систем регулювання впливу на навколишнє середовище;

Π – коефіцієнт екологічності очисних споруд;

M – технологічний вихід основної продукції.

Технологічний вихід основної продукції визначаємо у такий спосіб:

$$M = M_3 / (M_1 + M_2), \quad (2)$$

де M_1 – основна сировина, що використовується під час виробництва, т/рік;

M_2 – допоміжна сировина та матеріали, т/рік;

M_3 – готова продукція, т/рік.

Оцінка екологічної ефективності здійснюється на підставі аналізу матеріального балансу:

$$M_1 + M_4 = M_3 + M_4, \quad (3)$$

де M_4 – загальне утворення відходів, т/рік (одиниці токсичної маси, отм/т).

Отримане значення комплексного коефіцієнта екологічності технологічних процесів та виробництв дуже мале (виробництво вважається екологічним, якщо коефіцієнт знаходиться в інтервалі 0,5–1,0) внаслідок низького значення коефіцієнта ефективності систем регулювання впливу на довкілля. Це свідчить про існування одних і тих саме екологічних проблем незалежно від застосовуваної технології виробництва скла.

Варто зазначити, що значення коефіцієнта екологічності очисних споруд Π коливається в межах 0,79–0,88 (високий показник екологічності). Вихід основної продукції невисокий (0,74–0,84) – недостатньо

використовується сировина (відходи сировинних матеріалів становлять 30 % від загальної кількості твердих відходів підприємств). Комплексний коефіцієнт екологічності очисних споруд P , розрахований за цією методикою, не відображає ефективність роботи очисних споруд.

Тому для склотарного виробництва пропонуємо вести розрахунок викидів та скидів окремо:

$$\Pi = \sqrt{P^a + P^b}, \quad (4)$$

де P^a – коефіцієнт, що характеризує ефективність роботи газоочисного обладнання;

P^b – коефіцієнт, що характеризує ефективність роботи водоочисного обладнання.

Запропонована методика розрахунку комплексного коефіцієнта екологічності Π дає більш повну оцінку ступеня екологічності склотарного підприємства та виявляє основні проблеми виробництва. Отримане значення коефіцієнта технологічного виходу основної продукції M вказує на неефективне використання сировини та утворення великої кількості відходів сировинних матеріалів, отримане значення коефіцієнта екологічності очисних споруд Π виявляє низький ступінь очищення стічних вод склотарних підприємств, отримане значення коефіцієнта ефективності систем регулювання впливу на довкілля K показує, що основна маса ЗВ надходить у довкілля через викиди підприємств.

Заходи щодо вдосконалення системи газоочищення на підприємствах склотарної галузі:

- 1) використання котлів-утилізаторів тепла газів, що відходять;
- 2) використання високоефективних установок очищення газових викидів.

Заходи щодо вдосконалення системи поводження з відходами склотарного виробництва:

1) раціональне використання сировинних матеріалів, повторне використання відходів сировини (близько 16 % вихідної сировини йде в відхід, який часто вивозиться на полігони ТПВ);

2) використання експрес-аналізу шихти;

3) збільшення використання склобою до 90–100 %.

Під час реалізації викладених заходів щодо підвищення екологічності склотарного виробництва збільшується вихід готової продукції (разом із тим значення коефіцієнта M може становити 0,95–1,0).

Питання для самоконтролю

1. На чому базується розрахунок комплексного коефіцієнта екологічності силікатних підприємств?

2. Навести приклад розрахунку коефіцієнта екологічності для силікатного виробництва на вибір.

3. Навести шляхи удосконалення системи газоочищення на підприємствах склотарної галузі.

ПРАКТИЧНА РОБОТА № 3

СПОСОБИ ЗОБРАЖЕННЯ ФОРМУЛ СИЛІКАТІВ

До складу сполук входять катіони та аніони багатьох елементів таблиці Д. І. Менделєєва. Прийнято такі способи написання хімічних формул сполук, наприклад, каолініту:

I спосіб – $Al_2Si_2O_7(H_2O)_2$ – записують по катіонах у порядку збільшення зарядів;

II метод – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ записують по оксидах, а також у порядку збільшення зарядів катіонів.

Дуже поширеним є написання формул силікатів у вигляді складних оксидів, наприклад $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (альбіт), $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолініт), $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (геленіт) тощо (це виправдано тим, що силікати за своїми властивостями наближаються до властивостей типових оксидів).

Вживається також зображення формул силікатів у вигляді солей полікремнієвих кислот – ортокремнієвої H_4SiO_4 , метакремнієвої H_2SiO_3 , ортодискремнієвої $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ тощо, наприклад Mg_2SiO_4 – магнеєва сіль ортокремнієвої кислоти, і т. д.

Проте подібне написання формул не дає ніякої інформації про їхню структуру, тому часто склад силікатів зображують у вигляді так званих структурних формул, що відображають до певної міри особливості їхньої внутрішньої будови.

III спосіб – AS_2H_2 – умовний запис, що часто застосовується в технології в'язучих речовин. Прийнято такі позначення оксидів: SiO_2 – S, Al_2O_3 – A, CaO – C, MgO – M, Fe_2O_3 – F, H_2O – H, SO_3 – S. Відомі мінерали портландцементного клінкеру позначають скорочено C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , та $\text{C}_3\text{ACS}_3\text{H}_{31}$. Цифри позначають число молекул у хімічній сполучі.

IV спосіб – $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ – запис форми сполуки у структурному вигляді.

При написанні структурних формул склад чистого або змішаного кременекисневого комплексу у структурі цього силікату, а точніше склад періоду повторюваності цього комплексу, пишеться в квадратних дужках. Зліва від них записуються катіони, а праворуч – аніони, що не входять у кременекисневий комплекс, тобто перебувають у структурі силікату поза ним. Наприклад, структурна формула одного з мінералів глини – каолініту $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, матиме вигляд $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, тобто основу структури цього мінералу утворює чистий кременекисневий комплекс складу $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$. Поза кременекисневим комплексом розташовані катіони Al^{3+} , що знаходяться в октаедричній координації за киснем, і аніони $(\text{OH})^-$.

Структурна формула мінералу групи слюд – мусковіту $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ має вигляд $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Іншими словами, у структурі мусковіту є змішаний алюмокременекисневий комплекс складу $[AlSi_3O_{10}]^{5-}$, у якому один катіон Si^{4+} ізоморфно заміщений на Al^{3+} у тетраедричній координації, а інші катіони Al^{3+} в октаедричній координації, так само як і іони K^+ й $(OH)^-$, розташовуються поза цим комплексом. Ці приклади показують, що структурні формули дають інформацію не тільки про склад, а й певною мірою про структуру силікатів.

Всі силікатні сполуки як основа структури містять тетраедричні групи $[SiO_4]^{4-}$, що з'єднуються вершинами.

Поєднання тетраедрів, зване кременекисневим комплексом, може бути кінцевих та нескінченних розмірів. Вони утворюють кільця, ланцюжки, стрічки, шари, каркаси.

Катіони інших елементів, що входять до структури силікатів, можуть займати різне становище.

Катіони з малим іонним радіусом (Be^{2+} , B^{3+}) за $r_a/r_k = 0,15-0,25$ с КЧ = 3-4 з поліедром від трикутника до тетраедру не утворюють власних поліедрів, а входять до тетраедрів кремнію, утворюючи складний комплекс $[BSiO_5]^{3-}$; $[BeSiO_5]^{4-}$.

Середні катіони (Fe^{3+} ; Ti^{4+}) утворюють власні поліедри типу октаедрів $(MO_6)^-$, що з'єднуються через мостовий кисень з тетраедрами $[SiO_4]^{4-}$. Особливе місце займає іон Al, який утворює два структурні комплекси з октаедричним $[AlO_6]^9$ та $[AlO_6]^5$ тетраедричним поліедром. При четверній координації Al^{3+} і Si^{4+} утворюють твердий розчин заміщення за реакцією:



Для компенсації заряд у реакції бере участь однозарядний катіон натрію. З'єднання, що утворюються в цьому випадку, називаються алюмосилікатами.

У шестерній координації алюміній утворює свій поліедр – октаедр, і сполуки називають силікатом алюмінію.

Питання для самоконтролю

1. Які способи прийнято використовувати для написання хімічних формул сполук?
2. Як записують хімічні формули сполук за використання I способу?
3. Як записують хімічні формули сполук за використання II способу?
4. Як записують хімічні формули сполук за використання III способу?
5. Як записують хімічні формули сполук за використання IV способу?

ПРАКТИЧНА РОБОТА № 4

ГОМОГЕННІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ. СПІНОДАЛЬНИЙ РОЗПАД ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

Спінодальний розпад – механізм фазового переходу від однорідної фази до фаз із розділеними компонентами. На відміну від нуклеації спінодальний розпад відбувається в усьому об'ємі речовини.

Спінодальний розпад відбувається в області фазової діаграми, обмеженій спінодаллю, тобто там, де немає термодинамічного бар'єра для розділення фаз і будь-яка флуктуація викликає фазовий перехід. Спінодальний розпад виникає тоді, коли термодинамічну систему,

наприклад сплав, швидко перевести, наприклад, охолодженням, із області фазової діаграми, де термодинамічно вигідна однорідна фаза, в область за спінодаллю, минаючи проміжок між біноналлю та спінодаллю. У результаті флуктуації складу будуть підсилюватися у різний спосіб залежно від їхнього характерного розміру. Спочатку виникає дрібнодисперсна структура, яка еволюціонує з утворенням більших, складно-переплетених неоднорідностей. Можлива поява загалом невластивих для стану термодинамічної рівноваги складних дисипативних структур, наприклад, періодичних.

На діаграмі стану CaO-SiO_2 в області складів, багатих SiO_2 , за температури приблизно $1\ 700\ ^\circ\text{C}$ видно область розшаровування рідини на дві фази (область незмішуваності рідин). У системі CaO-SiO_2 метастабільна область незмішуваності як би накрита зверху куполом розшаровування (розпаду). Під час охолодження розплав проходить через область розшаровування та розпадається на дві фази. Властивості областей кожної фази, що утворюються, визначають, яке вийде скло: прозоре або непрозоре.

Залежність енергії Гіббса від складу для системи з куполом розпаду на фазовій діаграмі має вигляд U-подібної кривої за температур вище купола розпаду та W-подібної (з двома мінімумами та максимумом) кривої за нижчих температур. Вигляд останньої кривої схематично поданий на рисунку 1.

Відомі два механізми розшаровування, тобто поділу гомогенної рідини на дві фази:

- 1) утворення та ріст зародків;
- 2) спінодальний розпад рідини.

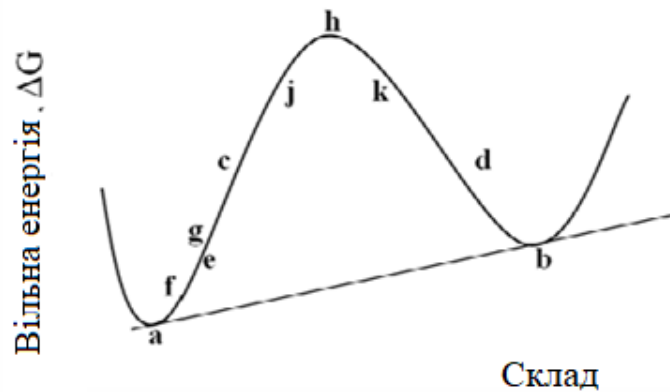


Рисунок 1 – Схематична крива залежності вільної енергії від складу у системі з розшаровуванням

Ці два механізми відрізняються один від одного тим, як змінюється вільна енергія спочатку гомогенної рідини при флуктуації її складу. На кривій (рис. 1) є мінімуми, між якими вільна енергія нестійкої фази проходить через максимум, тобто у цій області відбувається поділ рідини на дві фази складу *a* й *b*.

Виникаюча двофазна суміш характеризується вільною енергією, величина якої відповідає прямий, що з'єднує точки мінімумів. При складах вихідної фази, близьких до рівноважних, малі концентраційні флуктуації призводять до підвищення енергії Гіббса системи і, отже, термодинамічно невідповідні. При складах, близьких до максимуму на кривій, поданий на рисунку 1, навпаки, подібні ж малі флуктуації призводять до зниження енергії Гіббса системи. Невеликі флуктуації рідини складу *e* призводять до її розпаду на дві рідини складів *f* й *g*. Цей розпад супроводжується зростанням сумарної вільної енергії, оскільки точка *e* лежить нижче за лінію, що з'єднує точки *f* й *g*. Тому така невелика зміна складу нестійка в часі і фази складів *f* й *g*, що виникли, знову утворюють однофазну рідину. При сильній зміні складу рідини в результаті флуктуації відбудеться

зниження вільної енергії і утворюється суміш фаз складів a та b . Таким чином, рідина складу e стійка при невеликих флуктуаціях складу і нестійка при сильних флуктуаціях.

Розшарування рідини складу на дві фази йде за механізмом утворення і зростання зародків. Поділ фаз у цьому випадку не відбувається спонтанно і рідина складу є метастабільною фазою. Для розпаду такої рідини на дві фази необхідно подолати потенційний бар'єр, пов'язаний з необхідністю виникнення сильної флуктуації i , отже, з дифузією на великі відстані. Спінодальний розпад твердих розчинів характеризується змінами, що відбуваються в результаті малих флуктуацій. У цьому фазове перетворення відбувається у всьому обсязі вихідної фази, тобто перетворення відноситься до гомогенних твердофазних процесів.

Рідина складу h , що належить області cd , при невеликій флуктуації розпадається на дві рідини складу j й k . Цей процес супроводжується зниженням вільної енергії. Оскільки невеликі флуктуації складу виникають при термічному русі атомів або іонів у рідині, фаза складу h нестійка і спонтанно розпадається на дві рідини. На відміну від рідини складу e у цьому випадку відсутній будь-який потенційний бар'єр для такого розпаду. Процес поділу фази складу h називається спінодальним розпадом.

Спінодальний розпад є зворотним процесом відносно змішування рідин. Якщо зазвичай процеси дифузії ведуть до вирівнювання складів у різних частинах системи, то при спінодальному розпаді відбувається зворотне – дифузія збільшує градієнт складу в системі. Точки j і d є точками перегину на кривій залежності вільної енергії від складу, тобто тут $\partial^2 G / \partial x^2 = 0$. Лінія, що задається цим рівнянням, звана хімічною спінодаллю, утворює на фазовій діаграмі купол, що лежить усередині купола розпаду. При спінодальному розпаді у системі спочатку

утворюється мала флуктуація складу без вираженої межі, надалі амплітуда цієї флуктуації збільшується до досягнення рівноважного складу.

Питання для самоконтролю

1. Дати визначення поняттю «Спінодальний розпад».
2. Охарактеризувати механізми розшаровування. У чому їхня різниця?
3. Навести схематичну криву залежності вільної енергії від складу у системі CaO-SiO₂ з розшаровуванням.
4. Чому спінодальний розпад є зворотним процесом?

ПРАКТИЧНА РОБОТА № 5

МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ

Однією з найбільш продуктивних «сухих» хімічних технологій, які не потребують або мінімізують використання розчинників для проведення хімічних реакцій, є механохімічний синтез.

Механохімічні реакції – хімічні перетворення, ініційовані або прискорені механічним впливом. При механічному впливі на твердій суміші відбуваються процеси подрібнення речовини, прискорення масопереносу, гомогенізації компонентів сумішей і як наслідок – активація хімічної взаємодії реагентів. Механізми механохімічних реакцій відрізняються багатостадійністю і включають такі найбільш важливі етапи, як початкова деформація кристалічної структури реагентів, утворення, накопичення та взаємодія точкових і лінійних дефектів, подрібнення речовини на окремі блоки, утворення метастабільних станів у контактній зоні різних фаз і релаксація продуктів реакції до рівноважного стану.

Вивченням реакційної здатності твердих тіл при їхньому деформуванні та руйнуванні займається механохімія. Розглянемо докладніше найважливіші стадії реакцій.

Змішування вихідних компонентів – механічний процес рівномірного розподілу спочатку окремих компонентів в однорідну суміш для збільшення поверхні дотику реагентів, зменшення шляху реакції. Його може супроводжувати протилежний процес сегрегації – поділ суміші на окремі компоненти. Оскільки змішування визначає не тільки швидкість, а й протікання твердофазних реакцій, розроблено безліч змішувачів; для ультра- і нанодисперсних порошків використовують переважно змішувачі періодичної дії (барабанні, циркуляційні, дифузні).

Змішування супроводжується механічним навантаженням, деформацією кристалічної структури реагентів. При цьому відбувається утворення, накопичення та взаємодія дефектів (точкові, лінійні, деформаційні, двійникові тощо). Відбувається подальше диспергування компонентів речовини на окремі агрегати. При механохімічному синтезі оксидних фаз найчастіше використовують різні вихідні речовини (прекурсори), які піддаються хімічним перетворенням, що ініціює формування заданих продуктів реакції. У твердих тілах механохімічні реакції викликані розвитком деформацій у напруженому матеріалі та руйнуванням.

У полімерах під дією механічних напруг змінюються відстані між атомами та валентні вузли в основному ланцюгу макромолекули, що зменшує енергію активації реакції за участю цих атомів. Розпад зв'язків відбувається зазвичай за гемолітичним механізмом. Продукти розриву – вільні радикали – ініціюють подальші реакції. У присутності кисню вільні радикали ініціюють ланцюгове окиснення, яке може призводити до глибоких змін структури та властивостей (наприклад, при пластифікації каучуків). Приклад механохімічних реакцій у низькомолекулярних

органічних речовинах – полімеризація під дією ударних хвиль або високого тиску (близько 10 ГПа) у поєднанні з деформацією зсуву. Руйнування під час тертя призводить до утворення активних центрів на свіжій поверхні, що утворилася, і всередині зерен.

У речовинах із ковалентними зв'язками такі центри – валентно насичені атоми (наприклад, у кварці – вільні радикали $=\text{Si}^*$ та $=\text{SiO}^*$ та напружені зв'язки). В іонних кристалах хімічна активність може бути обумовлена зміною енергії електростатичної взаємодії між іонами при розпорядженні структури. Крім того, на поверхні виникають заряджені центри, які створюють електричні поля високої напруженості. У цьому випадку механохімічні реакції можуть бути ініційовані безпосередньо цими центрами (наприклад, полімеризації), або газовим розрядом й емісією заряджених частинок.

У металах високою реакційною здатністю відрізняються атоми, що розташовані поблизу дислокацій. У водному середовищі на поверхні напруженого металу в місцях виходу накопичення дислокацій створюються локальні зміни електрохімічного потенціалу, і ці точки стають осередками корозії. Руйнування та тертя можуть спричинити короточасне руйнування атомних зв'язків у приповерхневому шарі речовини. З такими короткими станами пов'язані реакції, що протікають під час механічної обробки індивідуальних речовин та їхніх сумішей (наприклад, розкладання карбонатів і нітратів, відновлення оксидів при їхньому спільному подрібненні з кремнієм).

Механічні напруження впливають на реакційну здатність компонентів реакції:

– пружні компоненти змінюють термодинамічні потенціали реагентів, константу рівноваги та енергію активації хімічної реакції;

– під час розсіювання (дисипації) пружної енергії виникають нерівноважні проміжні стани (наприклад, термічно збуджені), що відрізняються високою реакційною здатністю;

– деформації переміщують частинки об'ємом речовини, інтенсифікуючи транспорт реагентів.

У реальних умовах різні шляхи механічного стимулювання хімічних реакцій зазвичай виявляються спільно. Термічний розрив хімічних зв'язків, активований напругою, може призвести до повного руйнування тіла. Неоднорідність деформації по простору та дисипація енергії деформування можуть викликати теплове самозаймання та вибух – швидке наростання швидкості хімічної реакції, що призводить до займання реакційної суміші без зіткнення з полум'ям або розпеченим тілом. Тепло, що виділяється в екзотермічних реакціях, відводиться в навколишній простір, наприклад, шляхом конвективної теплопередачі до стінок реакційної судини. При стаціонарній реакції швидкість тепловідведення дорівнює або більша за швидкість тепловиділення. Проте за деяких умов тепло не встигає передаватися в навколишній простір, внаслідок чого температура руйнівної суміші підвищується, швидкість реакції збільшується, що призводить до ще більшого розігріву суміші та теплового вибуху.

Механічну дію використовують для отримання великої кількості нанопорошків різних матеріалів: металів, сплавів, інтерметалідів, кераміки, композитів. У результаті механічного розмелювання та механічного сплавлення може бути досягнута повна розчинність у твердому стані таких елементів, взаємна розчинність яких у рівноважних умовах зневажливо мала.

Найпоширенішим обладнанням для механічної активації порошків та здійснення механохімічних процесів є різного типу млини (реактори),

у яких значення питомої механічної енергії, що передається порошку, може досягати близько 1 МДж/г.

При механічному впливі порошоків пластична деформація розвивається за дислокаційним механізмом і спочатку локалізується у смугах зсуву, що містять велику кількість дислокацій з високою щільністю. Після досягнення певного рівня напруги ці дислокації анігілюють, об'єднуються і рекомбінують у малокутові кордони, що розділяють окремі зерна, захоплюють атоми домішок і утворюються частинки діаметром від 20 нм до 30 нм, їхня кількість зростає в міру стирання. У пластичних металах міжзеренна межі зазвичай формуються за механізмом полігонізації.

На наступному етапі механічного впливу орієнтація окремих кристалітів один щодо одного стає випадковою внаслідок ковзання кордонів зерен. Таке поведіння під час розмолу типове для ОЦК металів та інтерметалідів. Механічний вплив є імпульсним, тому виникнення поля напруг відбувається протягом усього часу перебування частинок у реакторі, лише у момент зіткнення частинок. У короткий час після зіткнення частинок відбувається їхня часткова релаксація. Тому при механохімічному синтезі варто враховувати характер формування поля напружень у часі та кінетику наступних релаксаційних процесів. Механічний вплив є не лише імпульсним, а й локальним, тобто відбувається не у всій масі твердої речовини, а лише там, де виникає, а потім релаксує у полі напруг.

Механохімічний синтез порошоків боридів, карбідів, силіцидів, сульфідів перехідних металів із порошкових сумішей металів з бором, вуглецем, кремнієм, сіркою було здійснено так званим «вибуховим» методом у вібротлинах. Вибуховий механосинтез подібний фактично до самопоширюваного високотемпературного синтезу (далі – СВС), але, на відміну від СВС, ініціювання швидкопротікаючої реакції синтезу

здійснюється не короткочасним потужним тепловим імпульсом, а механоактивацією порошків вихідних компонентів (метал і вуглець, бор, кремній, сірка).

Рентгенівська дифракція та електронна мікроскопія порошків карбідів В, Тi, Zr, Hf, V, Та, W, отриманих механохімічним синтезом в ексцентриковому та планетарному кульовому млинах, показали, що середній розмір часток може бути від 6 нм до 20 нм. Для отримання нанокристалічних дисперсних оксидів і нітридів розміром частинок кілька нанометрів механічне розмелювання металевих порошків проводять у планетарних та вібротлинах в атмосфері кисню O_2 або азоту N_2 .

Тривале 48-годинне розмелювання суміші порошків металу (Тi, Zr, V або Nb) й вуглецю в планетарному кульовому млині дозволить здійснити механохімічний синтез нанокристалічних карбідів TiC, ZrC, VC і NbC середнім розміром частинок (7 ± 1) нм. Утворення карбідів починалося після 4 годин розмелювання. Вивчення термічної стабільності дисперсних нанокристалічних карбідів показало, що з отриманих карбідних нанопорошків найбільш стійким до нагрівання виявився карбід ніобію – при зростанні температури від 300 К до 1 300 К, розмір зерен NbC збільшився з 10 нм до 30 нм; найменш стійким до нагрівання був карбід ванадію, інтенсивна рекристалізація якого за 1 000–1 200 К призводила до росту зерен до 90 нм.

Методи синтезу наночастинок та нанопорошків

Використання кульового вібротлину для 300-годинного розмелювання сумішей металевих порошків дозволило отримати нанокристалічні ОЦК-сплави Fe-Ni й Fe-Al з розміром зерен від 5 нм до 15 нм. З крупнозернистого (з частками розміром меншим або рівним 45 мкм) порошку Ni_3Al за допомогою механічного розмелювання отримано аморфний нанокристалічний порошок Ni_3Al . Інтерметалевий порошок мав упорядковану кубічну структуру типу Cu_3Au (L12) з дальнім параметром,

рівним 0,96. Механічне розмелювання крупнозернистого порошку в кульовому млині протягом 5 год спричинило зникнення надструктурних відбитків на його рентгенограмі, тобто розширення структурних відбитків гранецентрованої кубічної решітки. Після 5 год розмелювання середній розмір кристалітів становив 19 нм, а значення мікрореформацій -0,02 %. Збільшення тривалості розмелу до 50 год призвело до подальшого розширення найбільш інтенсивних структурних відображень (111) та (200), й зникнення інших структурних відображень, і зменшення розміру областей когерентного розсіювання до 8 нм. Вивчення розмеленого порошку за допомогою сканувальної та просвічуючої електронної мікроскопії показало, що розмір наночастинок лежить в межах від 2 нм до 3 нм, а електронна дифракція на наночастинках характерна для аморфного стану. Таким чином, механічний розмел крупнозернистого порошку впорядкованого інтерметаліду Ni_3Al привів спочатку до його розупорядкування (утворення неупорядкованого ГЦК-сплаву зі структурою типу A1), потім до утворення нанокристалічного ГЦК-сплаву і на останній стадії розмелювання до отримання аморфного порошку наночастинок близько 2 нм.

Механохімічний синтез може бути поєднаний з отриманням наноструктурованої суміші. У заповненому аргоном кульовому млині після 100 год розмелу суміші крупнозернистих (близько 75 мкм) порошків вольфраму, графіту і кобальту виходить наноструктурована суміш WC-Co з зерен кобальту і карбіду вольфраму з середнім розміром 12 нм. У твердому сплаві, отриманому холодним пресуванням і подальшим спіканням цієї суміші за 1310 K, більшість зерен карбіду WC мало розмір менше 200 нм, тобто у кілька разів менше, ніж у звичайних сплавах того ж складу. Спечені зразки твердого сплаву мали твердість близько 18 ГПа і відносну щільність, що дорівнює 80 % від теоретичної щільності. Спікання наноструктурованої порошкової суміші WC-Co за більш низької

температури, ніж такої ж крупнозернистої суміші, є наслідком меншої температури плавлення нанокристалічного Co порівняно з крупнозернистим Co.

Порошки металевго титану і графіту, взяті у співвідношенні, що забезпечує отримання складу $Ti_{44}C_{56}$, були змішані в сапфіровому кульовому млині за кімнатної температури в атмосфері аргону. Після 2 000 с розмелювання на рентгенограмі реагуючої суміші спостерігалися лише широкі відбиття, відповідні Ti й C. Після 11 кс розмелювання відображення, відповідні відбиття графіту, майже зникли, а після 15 кс розмелювання з'явилися відображення нової кубічної фази зі структурою B1 – карбїду титану. Збільшення часу розмелювання до 40 кс призвело до повного зникнення дифракційних відбитків металевго титану, що зберігалися, і до збільшення інтенсивності відбитків карбїду титану. Подальше збільшення тривалості розмелювання призвело до збільшення механічної деформації частинок порошку та різкого зменшення розміру зерен, про що можна судити з помітного розширення дифракційних відбитків. Розмел протягом 720 кс привів до формування нанокристалічного карбїду титану і подальше збільшення часу розмелювання до 1 Mc не призвело до змін отриманого карбїду, що спостерігаються.

У процесі утворення нанокристалічного карбїду титану можна виділити чотири стадії. Вихідний порошок є випадково розподіленими частинками різного розміру та форми. На першій стадії (час розмелювання до 11 кс) відбувається утворення дуже великих композитних частинок Ti/C середнім розміром близько 1 мкм. Металографічне дослідження показало, що ці частинки складаються з безлічі шарів титану та вуглецю. Друга стадія розмелювання тривалістю від 11 кс до 20 кс є твердофазною реакцією, під час якої титан і вуглець майже повністю реагують між собою і утворюються великі зерна карбїду титану розміром від 800 нм до

1 000 нм. На третій стадії тривалістю від 20 кс до 80 кс внаслідок інтенсивного подрібнення великих зерен карбїду титану утворюється тонкодисперсний порошок із доволі широким розподїлом зерен за розміром – від 5 нм до 100 нм діаметром; зерна карбїду титану об'єднані в частинки розміром до 50 нм. Остання стадія тривалістю від 80 кс до 1 Мс є стадією гомогенізації нанокристалїчного порошку за розміром зерен – 50 нм, отриманий порошок карбїду титану відрізняється вузьким розподїлом зерен за розміром і складається з часток розміром близько (2 ± 1) нм; зерна агломеровані, частинки сферичної форми розміром трохи більше 300 нм. Отриманий порошок титану карбїду був спечений в активованій плазмі. У результаті спікання вдалося отримати компактні зразки карбїду титану з високою щільністю до $5,2 \text{ г/см}^3$ і твердістю до 3,2 ГПа при збереженні середнього розміру зерен менше 70 нм.

Питання для самоконтролю

1. У чому сутність механохімічних реакцій?
2. Проаналізувати найважливіші стадії реакцій в механохімії.
3. Навести приклади механохімічного синтезу наночастинок та нанопорошків.
4. Як впливають на реакційну здатність компонентів реакції механічні напруження?

ПРАКТИЧНА РОБОТА № 6

ДЕЗІНТЕГРАЦІЯ ТВЕРДИХ ТІЛ

Дезінтеграція – процес механічного подїлу твердих тіл на частини під дією зовнішніх зусиль, що долають хїмічні сили зв'язку. Особливості

перебігу дезінтеграції в твердому тілі під впливом механічної енергії в загальному випадку розглядаються як реалізація процесу розриву в часі під впливом теплових флуктуацій напружених хімічних зв'язків.

Виникає два питання:

- а) які хімічні процеси при цьому ініціюються і протікають надалі;
- б) як попередня механічна обробка може змінити реакційну здатність твердого тіла.

У першому випадку з аналізу можливих фізичних процесів, які спостерігаються при механічній деструкції твердої речовини, встановлено, що до хімічних змін приводять тертя та руйнування кристалів внаслідок утворення тріщин. Представлена модель, згідно з якою в точці контакту під час тертя виникають умови, що сприяють збудженню нерівноважних імпульсних станів. Такі стани найчастіше локалізовані на мікродефектах і характеризуються напругами, що у багато разів перевищують середнє значення руйнівних напруг. Після досягнення значення, що відповідає межі міцності цієї сполуки, ініціюється процес утворення та розповсюдження тріщини. Подальший перебіг процесу руйнування частки в кінетичному режимі підтримується механічним впливом шляхом постійного оновлення поверхні контакту.

Друге з поставлених питань зводиться до основних факторів, що впливають на реакційну здатність твердого тіла: а) диспергування; б) утворення дефектів; в) утворення продуктів механолізу в твердій речовині. Енергетична умова розвитку тріщини полягає в тому, що енергія, що споживається і витрачається, пов'язані співвідношенням:

$$\partial G/\partial l \geq \partial S/\partial l + \partial W_k/\partial l, \quad (5)$$

де G – енергія утворення тріщини;

l – довжина тріщини;

S – вільна поверхнева енергія уламків, що утворюються при поширенні тріщини;

W_k – кінетична енергія уламків.

Тільки невелика частина прикладеної енергії при механічному розмелі є корисною, що йде на утворення нової поверхні (руйнування цілої частинки) і на збільшення питомої поверхневої енергії твердого тіла. Велика ж частина енергії в агрегаті, що мелють, витрачається непродуктивно (втрати на тертя між частинками, між подрібнювальними поверхнями і частинками; зміна кінетичної та потенційної енергій матеріалу в млині; пружна і пластична деформація частинок та ін.).

Робота руйнування частки складається з таких складових:

$$A = A_{\text{пр}} + A_{\text{пл}} + AS + Ak, \quad (6)$$

де $A_{\text{пр}}$ – робота пружної деформації;

$A_{\text{пл}}$ – робота пластичної деформації;

AS – робота утворення нової поверхні;

Ak – робота на надання частинкам кінетичної енергії, що розділяються.

Корисною є робота, спрямована на утворення нової поверхні AS . Вона вивільняється при дезінтеграції матеріалу, тоді як інші види енергії витрачаються на нагрівання подрібненої речовини.

Під час деформації твердих тіл відбуваються такі процеси:

– утворення замкнутих або поверхневих дрібних тріщин під дією зовнішніх сил у слабких місцях тіла;

– «самозагоєння» тріщин під дією молекулярних сил, після припинення зовнішнього впливу відбувається пружна деформація;

– якщо тріщина перетинає тверде тіло по всьому перерізу, то відбувається руйнування;

– якщо значення напруги в матеріалі стають рівними значенням межі міцності під час стискання, матеріал руйнується;

– пружна деформація змінюється деформацією руйнування і відбувається подрібнення.

Відома поверхнева теорія дезінтеграції П. Рітінгера (1867 р.), яка заснована на гіпотезі про те, що робота A , яка витрачається на подрібнення тіла, пропорційна величині знову отриманих поверхонь тіл:

$$A = K_p d_{\text{поч}}^2 (Z_{\text{подр}} - 1), \quad (7)$$

де K_p – емпіричний коефіцієнт;

$d_{\text{поч}}$ – початковий розмір;

$Z_{\text{подр}}$ – ступінь подрібнення.

Відповідно до об'ємної теорії дезінтеграції В. Л. Кирпичова (1874 р.) і Ф. Кіка (1885 р.) робота, необхідна для виробництва аналогічних змін у контурі геометрично подібних тіл однакового складу, змінюється пропорційно до їхніх обсягів і відповідає рівнянню

$$A = \pi \sigma_p d_{\text{кін}}^3 (Z_{\text{подр}}^3 - 1) / 12E, \quad (8)$$

де σ_p – межа міцності;

E – модуль пружності.

Об'ємна теорія виходить з того, що під час подрібнення робота витрачається на деформацію матеріалу, що передує руйнуванню. Звідси випливає, що робота, необхідна для подрібнення, пропорційна зменшенню обсягу шматків матеріалу перед їхнім руйнуванням. Крім того, відома узагальнююча теорія подрібнення академіка П. А. Ребіндера, згідно з якою робота:

$$A = \sigma \cdot \Delta F + k \cdot \Delta V, \quad (9)$$

де $\sigma \cdot \Delta F$ є енергією, що витрачається на утворення нових поверхонь під час руйнування твердого тіла;

$k \cdot \Delta V$ виражає собою енергію деформації, що дорівнює роботі пружної (і пластичної) деформації на одиницю об'єму твердого тіла, помноженої на

частину об'єму тіла ΔV , що зазнала деформації дезінтеграції і характеризується переходом одного виду енергії твердого тіла в інший: до руйнування тіло має потенційну енергію, тобто знаходиться під дією зовнішніх сил у стані пружної деформації, у результаті руйнування потенційна енергія переходить у кінетичну, причому енергія деформації перетворюється на тепло і розсіюється на навколишнє середовище.

Залежно від розміру шматків вихідного та кінцевого матеріалу розрізняють два типи подрібнення: дроблення та розмелювання.

Дроблення виконують у дробарках різних систем: шокових, валкових, конусних, молоткових тощо; розмелювання – у планетарних, кульових, молоткових, вихрових, вібраційних, струминних млинах тощо.

Механічний високоенергетичний розмел – простий, ефективний і продуктивний спосіб отримання в млинах різних нанокристалічних порошків середнім розміром частинок менше 100 нм. Цей метод має низку недоліків, таких як обмеження за класом вихідних матеріалів, наявність домішок у продукті розмелювання, неможливість контролю розміру частинок, велика тривалість процесу та ін. За допомогою механічного розмелювання неможливо отримати порошки з нанорозмірними частинками м'яких, пластичних металів, наприклад міді. Тривалість процесу дезінтеграції і розмір частинок одержуваного порошку пов'язані нелінійними залежностями, які включають безліч параметрів і унікальні для кожного матеріалу. За інших рівних умов розмір частинок після розмелювання тим менше, чим більше введена енергія і тривалість розмелювання, менше маса і розмір частинок вихідного порошку, що розмелюється.

Поряд із зменшенням обсягу частинок, тобто з подрібненням, під час розмелу відбувається мікродеформація кристалічних ґрат подрібнюваної речовини, і частина енергії витрачається на створення мікронапруг, що уповільнює подрібнення порошку. Найбільш тонке

розмелювання здійснюється з використанням рідкого розмольного середовища (спирти, інші органічні розчинники). Справа в тому, що рідини мають сталість об'єму, іншими словами, вони не стисливі. При перших взаємодіях системи з порошком у частках останнього утворюються тріщини, в які потрапляє рідина; при подальшій взаємодії ця рідина всередині частки відіграє роль «клину» і частка розривається зсередини. Такою рідиною є, наприклад, ізопропіловий спирт: після розмелювання він швидко випаровується без сильного нагрівання.

Процес дезінтеграції зводиться до простого руйнування крупнокристалічного порошку до дисперсного стану. Причому тиск тіл, що мелють, повинен перевищувати під час удару величину модуля зсуву речовини, інакше руйнування не відбудеться. На результат (середній розмір частинок порошку) розмелювання основний вплив має енергія розмелювання. Значення енергії складається з параметрів речовини, що розмелюється (наприклад, модуль зсуву, вектор Бюргерса, енергія атомізації), вихідного розміру порошку, параметрів установки, у якій здійснюється розмелювання (наприклад, маса системи, швидкість руху тіл, геометрія конструкції) і часу розмелювання.

Енергія розмелювання витрачається у двох напрямках — на розрив міжатомних зв'язків у частинці вихідного порошку та утворення нової поверхні під час подрібнення цієї частки. У результаті сукупних механічних впливів високої частоти і напружених станів, що періодично виникають, у подрібнюваному матеріалі слабкі місця, що завжди є в структурі твердого матеріалу, ще більше послаблюються, і руйнування частинок відбувається за цим місцем.

Питання для самоконтролю

1. Навести особливості перебігу дезінтеграції в твердому тілі.
2. Які процеси відбуваються під час деформацій твердих тіл?

3. Проаналізувати поверхневу теорію дезінтеграції П. Ріттінгера.
4. Проаналізувати об'ємну теорію дезінтеграції В. Л. Кирпичова і Ф. Кіка.
5. У чому переваги механічного високоенергетичного розмелу?

ПРАКТИЧНА РОБОТА № 7

НАНОКЕРАМІКА

Сфери застосування та основні види нанокераміки

Останнім часом все ширше застосування знаходять керамічні матеріали в наноструктурному стані. У широкому значенні до керамічних матеріалів відносять клас матеріалів, одержуваних спіканням дисперсних порошків доволі тугоплавких і крихких у звичайних умовах речовин різної фізико-хімічної природи: оксиди, нітриди, карбіди, бориди, силіциди та інші.

Керамічні кераміки поділяють на дві групи: конструкційні і функціональні. До першої групи відносять матеріали, що використовуються для створення механічно стійких конструкцій та виробів. До другої – кераміку зі специфічними електричними, магнітними, оптичними та іншими властивостями. Найважливішими компонентами сучасної кераміки є: оксиди алюмінію, цирконію, кремнію, берилію, титану, магнію; нітриди кремнію, бору, алюмінію; карбіди тугоплавких металів, кремнію, бору тощо.

Застосування конструкційної кераміки обумовлено такими характеристиками, як висока температура експлуатації, твердість, міцність, корозійна стійкість та ін. Слабке місце кераміки – низька тріщиностійкість і пластичність. Для нанокераміки виявлено підвищення пластичності за низьких температур, а за підвищених температур нанокристалічні

матеріали можуть виявляти властивості надпластичності. Серед конструкційної кераміки варто виділити карбіди та нітриди тугоплавких металів (W, Ti, V, Ta тощо) та сплавів на їхній основі.

Основні сфери їхнього застосування – це зносостійкі інструменти та різні деталі (свердла, фрези, прокатні валки, штамп). Обсяг виробництва постійно зростає. Зокрема, лише у 2000 році було вироблено понад 12 000 т субмікросталічних та нанокристалічних твердих сплавів. Багато матеріалів конструкційного призначення базуються на основі оксидної нанокераміки, зокрема на основі ZrO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 та ін.

Серед оксидної нанокераміки особливе місце займає діоксид цирконію. Нанокераміка на основі ZrO_2 забезпечує високу стійкість виробу в агресивних середовищах, має підвищену жароміцність, зносостійкість, термостійкість, стійкість до радіаційного впливу. Наприклад, термін експлуатації плунжерів шахтних насосів із ZrO_2 у десять разів перевищує час експлуатації плунжерів із легованої сталі. Нанокераміка із діоксиду цирконію може сприяти створенню нових альтернативних джерел енергії. Вже зараз створюються паливні елементи з керамічним оксидним електродом (SOFC) з діоксиду цирконію. Ці елементи дозволяють безпосередньо перетворювати хімічну енергію палива на електричну з коефіцієнтом ефективності від 50 % до 60 %.

Керамічні наноматеріали широко використовуються для виготовлення деталей, що працюють в умовах підвищених температур, неоднорідних термічних навантажень та агресивних середовищ. Надпластичність керамічних наноматеріалів дозволяє отримувати з них вироби складної конфігурації з високою точністю розмірів, що застосовуються в аерокосмічній техніці. Нанокераміка на основі гідроксиапатиту завдяки біосумісності та високій міцності використовується в ортопедії для виготовлення штучних суглобів та в стоматології для виготовлення зубних протезів.

Нанокристалічні феромагнітні сплави систем Fe-Cu-M-Si-B (M – перехідний метал IV–VI груп) застосовуються як трансформаторні м'які магнітні матеріали з дуже низькою коерцитивною силою та високою магнітною проникністю. Нанокераміку, яку було розглянуто вище, одержують із нанорозмірних порошків методами формування та спікання.

Оскільки внаслідок високого внутрішнього тертя нанопорошки важче ущільнюються, для їхнього формування часто використовують імпульсне та гідростатичне пресування, методи шлікерного та гелевого лиття, гідроекструзії. Однією з важливих проблем під час отримання нанокераміки є інтенсивне зростання зерна під час спікання в звичайних умовах.

Для його запобігання використовується два основних методи:

- введення у вихідний порошок (шихту) нерозчинних домішок, що локалізуються на межах зерен та перешкоджають їхньому зрощенню;
- використання спеціальних методів та режимів ущільнення та спікання кераміки, що дозволяють значно зменшити тривалість та (або) температуру високотемпературних стадій її отримання (імпульсне пресування, гаряче пресування, деякі види низькотемпературного спікання).

Освоєно конверсійний метод отримання алмазного нанопорошку шляхом вибуху боєприпасів у спеціальних камерах; у результаті при високих значеннях тиску і температури, що розвиваються під час вибуху, відбувається синтез алмазу з вуглецевмісних вибухових речовин, що каталізується частинками і парами металу з оболонок боєприпасів.

Ультразвукове пресування нанопорошків особливо ефективно для виготовлення виробів складної форми: втулок, конічних шестерень, спіралей тощо. Отримані керамічні вироби мають однорідну мікроструктуру та щільність. Перспективним є використання нанокераміки, яка одержана гідротермальним синтезом, що відноситься до

методів «м'якої хімії». Гідротермальний метод синтезу, що працює за підвищених значень температури та тиску, дозволяє отримувати оксидну нанокераміку, наприклад, TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , зокрема і у вигляді нанопрутковів. Нанокристалічні порошки діоксидів титану, цирконію, гафнію та композиції на їхній основі вже зараз застосовуються як каталізатори, газові сенсори, діелектрична кераміка, барвники, тверді електроліти, дифузійні бар'єри та оптичні покриття. Очікується, що з розвитком гідротермального методу синтезу використання оксидної нанокераміки в різних галузях техніки та електроніки тільки посилиться.

Нанокераміка на основі діоксиду цирконію

Важливим завданням під час розроблення технології синтезу кераміки на основі $t-ZrO_2$ для реставраційної стоматології є отримання з мінімальними енергетичними витратами хімічно чистих і високоактивних нанопорошків-прекурсорів. Метод спільного осадження – найпростіший і економічний з хімічних методів синтезу, оскільки не вимагає великих енергетичних витрат, дорогого обладнання та реактивів, а також дає можливість отримувати хімічно чистий кінцевий препарат у необхідних кількостях. Тому для синтезу кераміки на основі діоксиду цирконію був використаний метод спільного осадження гідроксидів з їхньою подальшою кріохімічною обробкою.

Вихідні матеріали – водні розчини азотнокислих солей: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ і водний розчин аміаку.

Процес спільного осадження гідроксидів цирконію та ітрію проводили на установці (рис. 2).



Рисунок 2 – Схема установки для осадження гідроксидів у системі ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2

Співставленні гідроксиди піддавали кріохімічній обробці при $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (24 год) і отримували високодисперсний ксерогель з площею питомої поверхні $240\text{ м}^2/\text{г}$. За даними електронної мікроскопії, порошок ксерогеля представлено слабо агломерованими частинками з доволі вузьким розподілом їх за розмірами (20–70 нм) (рис. 3).

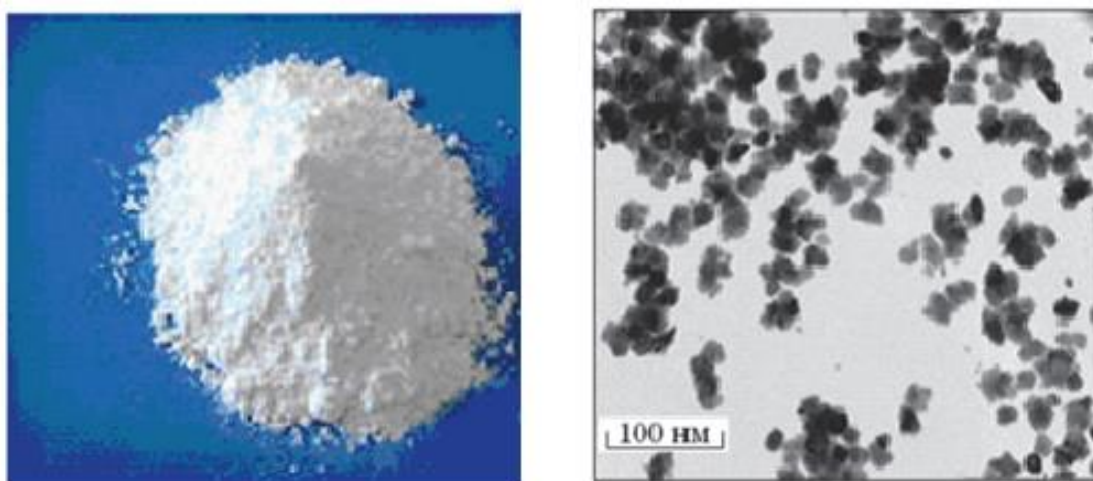


Рисунок 3 – Електронна мікроскопія порошку ксерогеля

Стадія заморожування, або кріокристалізація, є найбільш відповідальною у всьому технологічному процесі. Правильно підібраний режим проведення цієї стадії дає можливість отримувати високодисперсні порошки із заданим складом, високою хімічною активністю та гранулометричною однорідністю. Термообробка ксерогеля за 600 °С приводить до утворення хімічно чистого однофазного кінцевого продукту – діоксиду цирконію, стабілізованого в тетрагональній модифікації. Основні стадії синтезу нанопорошку t-ZrO₂:

- 1) змішування розчинів азотнокислих солей цирконію, ітрію, церію в заданому стехіометричному співвідношенні;
- 2) вливання складного розчину, що містить іони Zr⁴⁺, Y³⁺, Ce³⁺, водний розчин аміаку при інтенсивному перемішуванні, утворення гелеподібного осаду;
- 3) фільтрування осаду та кріохімічна обробка при -25 °С протягом 24 години;
- 4) утворення рентгеноаморфного ксерогеля з площею питомої поверхні ~ 240 м/г²;
- 5) термообробка ксерогеля за 600 °С та одержання високодисперсного порошку на основі ZrO₂ у тетрагональній модифікації з розміром кристалітів ~ 6–8 нм.

Пропонована технологія синтезу нанодисперсних порошків t-ZrO₂ має низку незаперечних переваг:

- 1) не вимагає вартісних реагентів і може бути здійснена на типовому обладнанні;
- 2) кількість стадій технологічного процесу скорочено до 4 (кількість стадій у зарубіжному виробництві – 8);
- 3) дозволяє синтезувати нанопорошки у великих кількостях;

4) орієнтовна вартість нанопорошку на основі $t\text{-ZrO}_2$, отриманого за технологією, нижча від вартості імпортного аналога на 15–20 % зі збереженням високих властивостей готового продукту;

5) побічні продукти, одержані в ході процесу синтезу порошків на основі $t\text{-ZrO}_2$, за кількістю шкідливих домішок не перевищують гранично допустимих концентрацій і відповідають санітарним нормам, тому не вимагають додаткового очищення або спеціальних заходів щодо утилізації, у зв'язку з цим можна вважати, що ця технологія є екологічно чистою та безпечною.

Розроблено оптимальний режим спікання порошків $t\text{-ZrO}_2$ і отримано щільні нанокристалічні композити, які можуть бути використані для виготовлення стоматологічних конструкцій (рис. 3). Виміряно фізико-механічні властивості кераміки з $t\text{-ZrO}_2$ (табл. 1). Для порівняння у таблиці 1 також дано властивості кераміки на основі $t\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3).

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості нанокераміки з $t\text{-ZrO}_2$

Властивості	Кераміка						
	d, нм	$\sigma_{\text{виг}}$, МПа	H, ГПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}	λ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	α , 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	P, %
$t\text{-ZrO}_2$ (1 350 °C, 2 год)	60	1 000	12	11	3	10	≤1
$t\text{-ZrO}_2$ ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) («Sax IBS», Німеччина)	≥350	900	12,5	7	–	10	немає

Завдяки правильній комбінації стабілізуючих домішок, вдається уникнути трансформацій та руйнувань кераміки на основі $t\text{-ZrO}_2$ у вологих середовищах та прогнозувати термін експлуатації стоматологічних виробів (рис. 4).

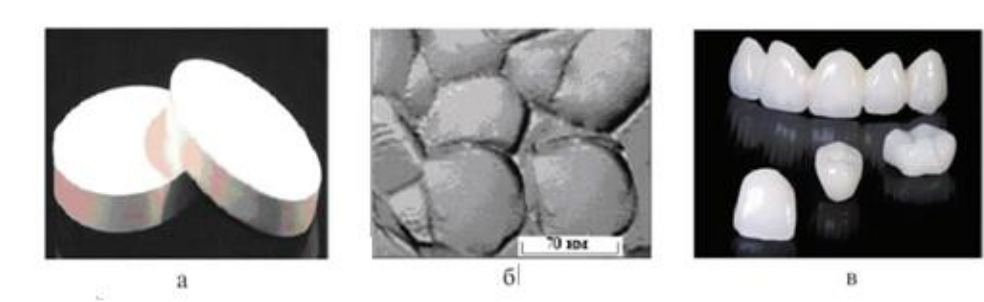


Рисунок 4 – Зовнішній вигляд (а) та мікроструктура спеченої кераміки $t\text{-ZrO}_2$ (б). Стоматологічні конструкції з діоксиду цирконію (в).

Питання для самоконтролю

1. Навести основні сфери застосування та основні види нанокераміки.
2. Навести основні види нанокераміки.
3. Які методи застосовують для запобігання росту зерна під час спікання?
4. Обґрунтувати ефективність застосування ультразвукового пресування нанопорошків.
5. Охарактеризувати основні стадії синтезу нанокераміки на основі діоксиду цирконію методом спільного осадження гідроксидів з їхньою подальшою кріохімічною обробкою.
6. Навести схему установки для осадження гідроксидів у системі $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.
7. Визначити важливість кріокристалізації під час одержання нанокераміки на основі діоксиду цирконію.
8. Сформулювати переваги технології синтезу нанодисперсних порошків $t\text{-ZrO}_2$ спільного осадження гідроксидів з їхньою подальшою кріохімічною обробкою.
9. Охарактеризувати фізико-механічні властивості нанокераміки з $t\text{-ZrO}_2$.
10. Визначити перспективність застосування нанокераміки на основі діоксиду цирконію як функціонального матеріалу.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури : навч. посіб. для студ. вищих навч. закл. / Д. М. Заячук ; Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Нац. ун-т «Львів. політехніка», 2009. – 580 с.
2. Миронюк І. Ф. Синтез, структура та електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів : монографія / І. Ф. Миронюк, В. О. Коцюбинський, Б. К. Остафійчук. – Івано-Франківськ : Прикарпатський нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2011. – 443 с.
3. Rutile nanorods: synthesis, structure and electrochemical properties/ Kotsyubynsky V.O., Myronyuk I.F., Chelyayadyn V.L., Moklyak V.V. // Journal of VasylStefanyk Precarpathian National University. – Vol. 1. – No. 1. – 2014. – P. 27–32.
4. Атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему / І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, Р. Р. Якубовський, В. О. Коцюбинський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11. – № 2. – С. 409–418.

Електронне навчальне видання

Методичні рекомендації
до проведення практичних занять та організації самостійної роботи
з навчальної дисципліни

«ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО І НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

(для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти всіх форм навчання зі спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, освітньо-професійна програма «Хімічні технології та інженерія в міському господарстві та будівництві»)

Укладачі: **САВВОВА** Оксана Вікторівна,
ВОРОНОВ Геннадій Костянтинович

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*
Редактор *О. В. Михаленко*
Комп'ютерне верстання *О. В. Бабіч*

План 2023, поз. 136М

Підп. до друку 04.01.2024. Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 2,5.

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: office@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.