

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

**О. В. Саввова**  
**Г. К. Воронов**

**ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО І НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(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**

УДК 666.3:666.1 (072)

**Саввова О. В.** Хімічне матеріалознавство і нанотехнології : конспект лекцій 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» / О. В. Саввова, Г. К. Воронов ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 71 с.

Автори:

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

Рецензент

**О. П. Арсеньєва**, доктор технічних наук, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

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

© О. В. Саввова, Г. К. Воронов, 2024  
© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| ВСТУП.....   | 5  |
| 1 СУЧАСНІ ВИМОГИ ТА ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕННЯ<br>ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ СИНТЕТИЧНИХ РЕЧОВИН.....                                    | 6  |
| Тема 1.1 Основні засади забезпечення екологічної безпеки при<br>виробництві хімічних матеріалів.....                       | 6  |
| 1.1.1 Оцінка впливу хімічних виробництв на біосферу.....   | 6  |
| 1.1.2 Екологічні проблеми при виробництві будівельних<br>матеріалів.....   | 8  |
| 1.1.3 Підвищення екологічної безпеки технологічних процесів та<br>обладнання при проєктуванні промислових підприємств..... | 10 |
| Тема 1.2 Екологічний аспект виробництва та застосування силікатних<br>матеріалів.....                                      | 12 |
| 1.2.1 Роль екологічного чинника у забезпеченні сталого<br>розвитку країни.....   | 13 |
| 1.2.2 Комплексні критерії оцінки екологічності керамічних<br>матеріалів.....   | 15 |
| 1.2.3 Оцінка впливу викидів силікатного виробництва на екосистеми....  | 18 |
| Контрольні запитання.....  | 19 |
| 2 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І СТРУКТУРА СИЛІКАТІВ.....  | 22 |
| Тема 2.1 Хімічний зв'язок у силікатах.....   | 22 |
| 2.1.1 Квантово-механічна модель утворення зв'язків Si–O.....   | 22 |
| 2.1.2 Механізм утворення зв'язків атома кисню з двома<br>атомами кремнію.....  | 24 |
| Тема 2.2 Структура силікатів у кристалічному стані.....  | 26 |
| 2.2.1 Загальні відомості про структуру силікатів.....  | 27 |
| 2.2.2 Структурна класифікація силікатів.....   | 29 |
| 2.2.3 Характеристика окремих типів їх структур.....  | 30 |
| Контрольні запитання.....  | 38 |

|  |    |
|--|----|
| 3 НАУКОВІ ПІДХОДИ ДО РОЗРОБКИ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ..... | 40 |
| Тема 3.1 Матеріали та методи нанотехнологій.....                 | 40 |
| 3.1.1 Основні поняття в нанотехнології.....                      | 40 |
| 3.1.2 Методи синтезу наночастинок та нанопорошків.....           | 44 |
| 3.1.3 Осадження з колоїдних розчинів.....                        | 54 |
| Тема 3.2 Отримання компактних наноматеріалів.....                | 57 |
| 3.2.1 Методи компактування нанопорошків.....                     | 57 |
| 3.2.2 Магнітно-імпульсний метод компактування.....               | 62 |
| Контрольні запитання.....  | 68 |
| СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....                            | 70 |

## ВСТУП

Нанотехнології – це способи отримання наноматеріалів, способи створення наноприладів та способи оперування із нанооб'єктами.

Дисципліна «Хімічне матеріалознавство і нанотехнології» дає знання про методи хімічних нанотехнологій, за допомогою яких можна синтезувати і отримувати матеріали, корисні своїми властивостями для фундаментальної науки, прикладних досліджень та практичного використання.

Крім того, ця дисципліна дає докладні знання про наноматеріали, які синтезують завдяки використанню нанотехнологій. Зокрема, у курсі представлено інформацію про морфологію наноматеріалів, їх атомну структуру, фізико-хімічні властивості та можливі галузі застосування. Проводиться порівняльний аналіз властивостей речовини у крупнозернистому стані та у наностані. Велика увага приділяється розмірним ефектам на властивості наноматеріалів.

Дисципліна «Хімічне матеріалознавство та нанотехнології» спрямована на реалізацію програмних компетентностей щодо розв'язання науково-прикладних задач хімічної технології та матеріалознавства з урахуванням загальнолюдських цінностей, 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 наукових підходів щодо розробки наноструктурованих матеріалів.

# 1 СУЧАСНІ ВИМОГИ ТА ПРОБЛЕМИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ СИНТЕТИЧНИХ РЕЧОВИН

## Тема 1.1 Основні засади забезпечення екологічної безпеки при виробництві хімічних матеріалів

### План

- 1.1.1 Оцінка впливу хімічних виробництв на біосферу.
- 1.1.2 Екологічні проблеми при виробництві будівельних матеріалів.
- 1.1.3 Підвищення екологічної безпеки технологічних процесів та обладнання при проєктуванні промислових підприємств.

#### 1.1.1 Оцінка впливу хімічних виробництв на біосферу

Хімічні виробництва є одними з основних джерел забруднення біосфери. Неухильне зростання вироблення різних хімічних речовин супроводжується, як правило, відповідним збільшенням кількості шкідливих відходів. У результаті в низці центрів хімічної та нафтохімічної промисловості спостерігається катастрофічне забруднення водойм, ґрунту, атмосфери.

Найбільш суттєвими джерелами забруднення навколишнього середовища є відходи, що утворюються при хіміко-технологічних процесах. До них відносяться: продукти побічних реакцій, що не знаходять застосування; продукти неповного та надмірно глибокого перетворення та полімеризації, а також фільтри; промислові води та води з абсорбційних установок очищення відхідних газів; відпрацьоване повітря окислювальних процесів; гази, що не вступили в реакцію (хлор, аміак та ін.) тощо.

Навколишнє середовище забруднюють допоміжні речовини та матеріали, що застосовуються у хіміко-технологічних процесах: відпрацьовані каталізатори; адсорбенти, абсорбенти та розчинники; осушувальні агенти; повітря після регенерації каталізаторів та пневмотранспорту продуктів; гази, що відсмоктуються з апаратів під час створення розрідження; тара та фільтрувальні матеріали, непридатні для повторного використання тощо.

Крім того, у хімічних виробництвах джерелами забруднення навколишнього середовища є механічні втрати сировини, проміжних і готових продуктів внаслідок негерметичності обладнання та комунікації.

Шкідливим впливом характеризуються стічні води хімічних виробництв. Основні хімічні виробництва споживають значну кількість води: на виробництво 1 т сірчаної кислоти витрачається 70 м<sup>3</sup> води, 1 т кальцинованої соди – 115 м<sup>3</sup>, 1 т аміаку – 800 м<sup>3</sup>, 1 т акрилонітрилу – 1 960 м<sup>3</sup>, 1 т ацетилену – 2 800 м<sup>3</sup>. Безперервне вдосконалення технології дозволяє значно скоротити питому витрату води.

Стічні води хімічних виробництв містять значну кількість мінеральних і органічних домішок. На сьогодні у промисловості використовують різні ефективні методи очищення стічних вод. Однак слід мати на увазі, що очищення стічних вод не запобігає забрудненню водойм, оскільки при скиданні навіть очищених вод потрібно багаторазово розбавляти їх свіжою водою. В іншому випадку природні водоймища будуть заповнюватися водами, збідненими киснем та непридатними для життя риб. Необхідна кратність розведення очищених стічних вод становить для нафтопереробної промисловості до 60 разів, целюлозно-паперової – 20–40, для виробництва синтетичного волокна – 10–15, синтетичного каучуку – до 2 000.

Остання обставина ускладнена дефіцитом природних ресурсів прісної води, що наростає. Звідси одним із основних напрямів у зниженні

впливу хімічних виробництв на навколишнє середовище є переведення підприємств на замкнуте водопостачання, коли очищені стічні води використовуються для технічних цілей на цьому ж або іншому підприємстві промислового регіону.

### 1.1.2 Екологічні проблеми при виробництві будівельних матеріалів

Одна з основних екологічних проблем виробництва будівельних матеріалів пов'язана зі значними обсягами виробництва, видобутком та переробкою понад 2 млрд т природних матеріалів. Із цим пов'язане широкомасштабне відчуження, порушення та забруднення сільськогосподарських угідь, оскільки сировина для будівельних матеріалів для зменшення транспортних витрат, як правило, видобувається якомога ближче до району будівництва. А райони інтенсивного будівництва – це густонаселені райони, зручні для вирощування сільськогосподарських культур. Один із шляхів вирішення проблеми полягає у рекультивації порушених земель, влаштуванні ставків на місці кар'єрів та їх використання для культурних цілей, риборозведення тощо.

Генеральним напрямом є використання як сировини для виготовлення будівельних матеріалів відходів гірничодобувних і переробних галузей. За орієнтовними підрахунками, щорічно утворюється значна кількість відвалів, які включають усі основні компоненти сировини, що використовують у виробництві будматеріалів. Знаходять застосування лише 6–7 %, причому більша частина – для планування територій, підсипки доріг і в значно меншому обсязі – для виробництва будівельної кераміки та інших будматеріалів.

Тільки доменні шлаки широко використовувалися у виробництві будівельних матеріалів. Наприклад, із 37 млн т реалізованих доменних шлаків (14 млн т надходили у відвали) 26 млн т гранулювалися і основна



маса використовувалася для виробництва шлакопортландцементу, 6 млн т перероблялося на шлакову пемзу, шлакоблоки, мінеральну вату, щебінь та інші матеріали і близько 5 млн т передавалися будівельним та іншим організаціям для безпосереднього (без попередньої обробки) використання як добавки до бетону, для теплоізоляційних засипок, для влаштування основи доріг, виробництва в'язучого тощо.

За оцінкою науково-дослідних інститутів, близько 67 % порід придатні для виробництва будівельних матеріалів. З цієї кількості відходів для виробництва щебню придатно 30 %, цементу – 24 %, керамічних матеріалів – 16 % та силікатних – 10 %.

Загалом же промисловість будівельних матеріалів, як жодна інша галузь, може і повинна організувати свою сировинну базу за рахунок відходів гірничодобувних та переробних галузей народного господарства. А поки що використання розкривних порід КМА не перевищує 8 % (хоча і в цьому випадку економічний ефект від їх реалізації щорічно збільшується).

Іншою серйозною екологічною проблемою підприємств будівельної індустрії є значне пиловиділення, особливо на заводах з виробництва цементів. Близько 20 % цементу, що виробляється, викидається в трубу, якщо не працює пилоочищення. Найбільше пилу виділяється з газами, що відходять з оберткових печей. Поряд з цим у великих кількостях пил виділяється при дробленні, сушінні та помелі сировини (не тільки при виробництві цементу, але також у виробництві кераміки, скла та інших будівельних матеріалів), а також при охолодженні клінкеру, при упаковці, в процесі вантажно-розвантажувальних робіт на складах сировини, вугілля, клінкеру та різних добавок.

Для зниження утворення та виділення пилу, першою чергою за рахунок зменшення неорганізованих викидів, необхідно забезпечити повну герметизацію виробничих агрегатів та транспортних засобів та створити

всередині апаратів розрідження. Для зменшення пилоутворення, окрім герметизації заводської апаратури, доцільно зменшувати висоту падіння матеріалів, що пилять, зволожувати матеріали, що пересипаються і транспортуються. Усі гази, що відсмоктуються димососами з печей, які обертаються, і сушильних барабанів, а також повітря, що відбирається вентиляційними установками, направляються в пиловловлювальні пристрої. Тут із них виділяється пил, який повертається у виробництво, а очищені гази викидаються в атмосферу та мають відповідати санітарним нормам. На заводах передбачається відсмоктування повітря з усіх пилоутворювальних агрегатів, у тому числі бункерів, течок, дробарок, транспортерів тощо. У приміщеннях встановлюється природна та примусова вентиляція.

### 1.1.3 Підвищення екологічної безпеки технологічних процесів та обладнання при проєктуванні промислових підприємств

У випадку невідповідності підприємств, технічних засобів, матеріалів та інших об'єктів вимогам екологічної безпеки та охорони праці виникає нагальна потреба розроблення комплексу заходів, спрямованих на покращення цих показників. Відповідно до Санітарних норм основними напрямками екологічної безпеки є:

- заміна шкідливих речовин нешкідливими або менш шкідливими;
- заміна технологічних операцій та процесів, пов'язаних з виникненням шкідливих виділень (токсичних речовин, шуму, вібрації, електромагнітних випромінювань тощо), процесами з меншою кількістю шкідливих виділень;
- застосування обладнання з вбудованими відсмоктувачами, автоблокування технологічного обладнання з санітарно-технічними установками;

- застосування сигналізації за несправності системи видалення відходів;
- заміна сухих способів перероблення матеріалів, які спричиняють підвищену запиленість, мокрими способами;
- застосування гідро- та пневмотранспорту при переміщенні матеріалів, здатних спричинити запилення;
- герметизація обладнання та апаратури, здатних запилювати і загазовувати повітря навколишнього середовища;
- повне вловлювання та очищення технологічних викидів в атмосферу і виробничих стічних вод;
- застосування маловідходних та безвідходних технологій.

Усі ці захисні заходи і конструктивні рішення можуть бути втілені через зміну технологічних операцій та процесів, конструкції обладнання або застосування додаткових пристроїв та екобіозахисної техніки.

Для того щоб не допустити в експлуатацію обладнання, яке не відповідає вимогам безпеки та екологічності, перед введенням в експлуатацію проводиться його відповідна перевірка (вхідна експертиза) відділами головного механіка та енергетика підприємства. У випадку невідповідності технологічного процесу і застосовуваних матеріалів вимогам екологічної безпеки перевірка здійснюється відділом головного технолога та заводською хімлабораторією. Якщо обладнання, матеріали чи технологічні процеси не відповідають встановленим вимогам, то вони не допускаються у виробництво.

Важливе місце у підвищенні безпеки та екологічності обладнання займає функціональна діагностика – один із засобів підвищення його надійності і безаварійності – поточний контроль правильності функціонування технічних систем. Одним з найпоширеніших методів є віброакустична діагностика, що проводиться під час експлуатації обладнання.

Основні принципи забезпечення безпеки та екологічності технологічних процесів, матеріалів та обладнання зводяться до такого:

а) на етапі проектування:

1) урахування нормативних показників безпеки та екологічності або прогнозування величини технологічного ризику;

2) врахування вимог екологічності та безпеки в проєктній документації;

3) проведення екологічної експертизи проєктної документації;

4) врахування вимог безпеки та екологічності при підготовці виробництва;

5) врахування ергономічних вимог як факторів безпеки;

б) врахування токсикологічних властивостей застосовуваних матеріалів;

б) при підготовці виробництва та на етапі експлуатації:

1) інвентаризації промислових викидів у навколишнє середовище;

2) складання екологічних паспортів;

3) застосування газо- і водоочисних споруд та інших захисних засобів;

4) застосування маловідходних і безвідходних технологій;

5) застосування екологічно чистих матеріалів у технологічних процесах.

## **Тема 1.2 Екологічний аспект виробництва та застосування силікатних матеріалів**

### **План**

1.2.1 Роль екологічного чинника у забезпеченні сталого розвитку країни.

1.2.2 Комплексні критерії оцінки екологічності керамічних матеріалів.

1.2.3 Оцінка впливу викидів силікатного виробництва на екосистеми.

1.2.1 Роль екологічного чинника у забезпеченні сталого розвитку країни

Останнім часом спостерігається розвиток негативних тенденцій, пов'язаних зі зміною клімату, збільшенням частоти і глибини природних і техногенних катастроф, зменшенням популяції та видового розмаїття рослинного та тваринного світу, скороченням площі лісів тощо. Ця криза багато в чому зумовлена значним зростанням населення та збільшенням масштабів виробництва.

Разом з тим до початку промислової революції рівень впливу на екологію з боку людини та господарську діяльність був дуже незначним. Тому багато вчених дотримувалися тези про невичерпність природних багатств та можливості необмеженої експлуатації людиною природних ресурсів. Наприклад, Г. Гегель прямо вказував на те, що людина може необмежено експлуатувати природні ресурси задля досягнення своїх потреб. К. Маркс зазначав, що природні ресурси «не варті нічого; вони входять у процес праці, не входячи у процес утворення вартості».

У процесі розвитку тиск на довкілля різко зростає, невідновлювані ресурси разом із відновлюваними залучаються у виробничий процес, створюючи пряму загрозу екології. Людство починає потребувати зміни парадигми свого розвитку і створення нових наукових теорій, пов'язаних із обґрунтуванням збереження навколишнього середовища. Одним із перших висновків про екологічну загрозу та необхідність захисту майбутніх поколінь сформулював Дж. Мілль. Учні Сен-Симона наголосили на неприпустимості експлуатації природи людиною.

На початку ХХ століття В. Вернадським було сформульовано вчення про біосферу та про її зміну під впливом людства. Нова система наукових поглядів, що з'явилася, передбачала глобальні екологічні проблеми і загрози, які могли виникнути перед світовою громадськістю. До середини ХХ століття з'явилися наукові роботи, що обґрунтовують екологічні проблеми негативним впливом людства на навколишнє середовище.

У роботах Д. Медоуза та Дж. Форрестера на основі математичного моделювання світової соціоекономічної динаміки було зроблено висновок про можливе зниження запасів корисних копалин та загрозу продовольчій безпеці в доступній для огляду перспективі. До обмеження споживання ресурсів закликали представники Римського клубу, висунувши концепцію економічного зростання, заснованого на екологічних обмеженнях.

На першій Конференції ООН з питань охорони природи, що пройшла в Стокгольмі у 1972 р., було прийнято Декларацію про навколишнє середовище, яка «заклала основи комплексного, збалансованого підходу до вирішення найширшого спектру екологічних проблем на найвищому рівні. Стокгольмські рішення сформулювали право людей на гідні та гармонійні умови життя. Конференція дуже вплинула на внутрішню політику багатьох держав, у національних пріоритетах яких раніше були відсутні питання охорони природи. Такі питання стали пріоритетними на регіональному та національному рівнях».

До кінця ХХ століття все більше дослідників приходить до усвідомлення необхідності активного впровадження природоохоронних заходів. Міжнародна комісія ООН з навколишнього середовища та розвитку під керівництвом Г. Брундтланда у 1987 р. представила доповідь «Наше спільне майбутнє», у якій міститься концепція сталого розвитку. У доповіді, зокрема, зазначено: «Людство здатне надати розвитку сталого довгострокового характеру, щоб він відповідав потребам нинішнього покоління, не позбавляючи майбутні покоління можливості задовольняти

свої потреби. Концепція сталого розвитку дійсно передбачає певні обмеження в галузі експлуатації природних ресурсів, але ці обмеження є не абсолютними, а відносними та пов'язані з сучасним рівнем техніки та соціальною організацією, а також із здатністю біосфери справлятися з наслідками людської діяльності. Але технічні аспекти та аспекти соціальної організації можна взяти під контроль та вдосконалити, що відкриває шлях у нову еру економічного зростання».

На Конференції ООН з навколишнього середовища та розвитку в Ріо-де-Жанейро у 1992 р. був запропонований новий підхід до сталого розвитку суспільства, заснований на взаємодії економічної, соціальної та екологічної складових. У рамках Конференції було прийнято принципи сталого розвитку, серед яких турбота про людину, захист довкілля, а також співробітництво держав світу у вирішенні завдань викорінення бідності, відновлення чистоти та цілісності екосистем Землі.

Незабаром світова спільнота перейшла від декларацій про необхідність збереження довкілля та природного різноманіття до конкретних кроків щодо захисту навколишнього середовища.

### 1.2.2 Комплексні критерії оцінки екологічності керамічних матеріалів

Екологічний аспект застосування керамічних матеріалів у будівництві ґрунтується на понятті «екологічність».

З погляду оцінки життєвого циклу, екологічність – це зниження впливу на довкілля продукції на всіх її стадіях. Абсолютної екологічності, при цьому, бути апріорі не може – будь-яке виробництво сировини, продукції, та й сам продукт завдає шкоди навколишньому середовищу. Нічого на 100 % екологічного немає.

Ми можемо говорити лише про порівняльну характеристику. Наприклад, при порівнянні різних показників ми обов'язково повинні брати до уваги всі стадії життєвого циклу.

*Чому керамічна плитка вважається екологічною?*

Тому що це інертний матеріал, який практично не виділяє в повітря приміщення шкідливих речовин, порівняно з дерев'яним покриттям, яке вироблено із застосуванням формальдегіду як сполучного. Проте щодо екологічності не можна враховувати лише виділення шкідливих речовин, оскільки крім цього є інші способи впливу на довкілля – наприклад, через споживання енергії.

У процесі виробництва всіх цих матеріалів (цегла, плитка) відбувається значне споживання енергії вже на стадії випалу та сушіння. Відповідно потрібно обов'язково враховувати рівень енергоспоживання. Зрозуміло, що будь-який процес, пов'язаний із горінням та виділенням тепла – це завжди викид супутніх газів: азоту, сірки, соляної кислоти, фтороводню. Усе це виділяється в атмосферу, ці викиди слід контролювати, що, безумовно, також пов'язане з екологічною безпекою.

Ще один аспект – споживання води. Коли йдеться про високі температури, необхідно охолодження систем, що вимагатиме задіяння у цьому процесі певної кількості води. Крім цього, вона потрібна для промивання обладнання. Утім, ця вода може використовуватися вдруге (йти в оборотний цикл), тим самим виробничі підприємства знижують її споживання. На виробництві безліч компонентів, які безпосередньо впливають на так звану екологічність кінцевої продукції.

Сировина також розглядається на предмет екологічності. Наприклад, у випадку з керамікою продукція переважно виготовлена з мінеральної сировини. Для мінеральної сировини можлива радіоактивність матеріалу, неналежне використання земельних ресурсів, наявність у кар'єру ліцензії, яким чином видобувалася ця сировина тощо. Як бачимо, необхідно



використовувати комплексні критерії оцінки екологічності, лише за цими критеріями можемо говорити про відповідність матеріалу.

Існує міжнародна методика оцінки – так звана екологічна декларація продукції (за ISO 14025). Щоб її провести, потрібно взяти життєвий цикл одного матеріалу, наприклад цегли, і розписати по всіх стадіях: скільки ресурсів знадобилося для створення продукту, скільки енергії було витрачено, скільки CO<sub>2</sub> викинуто в атмосферу, чи присутні в процесі виробництва озоноруйнівні речовини тощо.

Однак для кожного виробництва існують відмінності: на стадії виробництва кераміка більш енергоємна, а значить, чинитиме більший вплив на навколишнє середовище, ніж, наприклад, пінополістирол. На стадії експлуатації, навпаки, виграє цегла, тому що з неї практично не виділятиметься шкідливих речовин. До речі, на стадії утилізації теж потрібно дивитися, яким чином може бути перероблено один матеріал та інший.

Говорячи про вибір, зазначу: є два види основних споживачів – бізнес-сектор (проектувальники, архітектори, забудовники), які вибирають матеріал для будівель, що будуються, і кінцевий покупець, який хоче, наприклад, покласти плитку у ванній.

Для першої категорії покупців розроблено систему екологічних декларацій (так звана екологічна декларація третього типу за ISO 14025), яку активно застосовують у Європі. При оцінці екологічності матеріалів – це найкращий інструмент для проектувальників, архітекторів та забудовників. За допомогою цієї декларації можна бачити, який вплив має конкретний матеріал по всьому життєвому циклу і порівняти різні матеріали між собою.

### 1.2.3 Оцінка впливу викидів силікатного виробництва на екосистеми

Необхідність визначення закономірностей зміни структурно-функціональної організації екосистем під впливом техногенного забруднення навколишнього середовища, що посилюється з кожним роком, вимагає удосконалення методичного забезпечення системи екологічного моніторингу, наукового обґрунтування господарських заходів щодо зниження наслідків негативного впливу промислових викидів на стан наземних екосистем.

Повною мірою це стосується лісових екосистем як складних динамічних відкритих систем, що самоорганізуються. Фактори, що визначають стан лісових екосистем, діють комплексно, часто синергічно, тому для оцінки їхнього стану необхідний системний підхід, який у дослідженнях іноді відсутній.

Пилові викиди силікатного виробництва, що містять значний набір хімічних елементів, основними з яких є кальцій і стронцій, істотно відрізняються за своїм складом, ареалом поширення та характером впливу на біоту від викидів інших підприємств. Вони поширюються на дуже невелику відстань: стабілізація обсягу пилу, що випадає, і маси більшості зольних елементів, що входять до її складу, відбувається на відстані 400–700 м від джерела забруднення.

Такій закономірності не підпорядковуються лише марганець і нікель, концентрація яких найбільша з відривом 280–340 м від джерела забруднення. Для оцінки хімічного складу пилових викидів та характеру їхнього просторового розподілу доцільно використовувати полотна бавовняної тканини, вивішуючи їх на різному віддаленні від джерела забруднення.

Лужні викиди сприяють в соснових екосистемах нейтралізації середовища, підвищенню водопоглинальної здатності та покращенню

лісорослинних властивостей на пухко-піщаних дерново-слабопідзолистих ґрунтах.

Негативним моментом є привнесення з викидами сполук стронцію та хрому. Ступінь вапняного забруднення середовища добре відображають фізико-хімічні показники органо-мінерального горизонту та ґрунту (кислотність, зольність, вміст кальцію та стронцію).

Таким чином, пилові викиди силікатного виробництва призводять до суттєвої зміни таксономічної та типологічної різноманітності підродової рослинності до комплексу ґрунтової мезофауни на забрудненій території порівняно з фоновим рівнем, що свідчить про негативний вплив цього забруднення. Однак вапняне забруднення істотно не позначається на стані едифікатора, його здатності до зростання і самовідновлення, що свідчить про пристосувальну реакцію соснових екосистем до підлугування навколишнього середовища.

### **Контрольні запитання**

1. Навести основні джерела забруднення навколишнього середовища.
2. Навести джерела забруднення навколишнього середовища, які характерні для хімічних виробництв.
3. Які екологічні проблеми виникають при виробництві будівельних матеріалів? Як їх вирішують?
4. Визначити основні аспекти організації сировинної бази у промисловості будівельних матеріалів.
5. Які стратегічні напрямки підвищення екологічної безпеки технологічних процесів та обладнання реалізуються при проектуванні промислових підприємств?

6. Визначити основні принципи забезпечення безпеки та екологічності технологічних процесів, матеріалів та обладнання.
7. Розробити заходи щодо забезпечення екологічної безпеки на хімічних підприємствах (на вибір).
8. Визначити основні напрямки ресурсо- та енергозбереження в хімічній та будівельній галузях для вирішення проблем забруднення навколишнього середовища.
9. Визначити важливість забезпечення екологічності промислових підприємств.
10. Дати визначення «Найкраща доступна технологія».
11. Охарактеризувати застосування НДТ для галузей економіки, віднесених до основних забруднювачів навколишнього середовища (Директива 2010/75/ЄС).
12. Назвати критерії для визначення найкращих доступних технік.
13. Охарактеризувати інтегрований підхід щодо запобігання забрудненню промисловими викидами та його контролю.
14. На чому базується розрахунок комплексного коефіцієнта екологічності силікатних підприємств?
15. Навести приклад розрахунку коефіцієнту екологічності для силікатного виробництва.
16. Навести шляхи удосконалення системи газоочищення на підприємствах склотарної галузі.
17. Визначити роль екологічного чинника у забезпеченні сталого розвитку країни з початком та впродовж промислової революції.
18. Проаналізувати концепцію сталого розвитку щодо обмеження в галузі експлуатації природних ресурсів.
19. Проаналізувати комплексні критерії оцінки екологічності керамічних матеріалів.

20. Оцінити вплив викидів силікатного виробництва на екосистеми.

21. Застосування якого екологічного маркування потребує сертифікації й чому?

22. Як функціонує система екологічної сертифікації та маркування в Україні?

23. Які вимоги встановлюють екологічні критерії на продукцію, хто їх розробляє і як вони приймаються?

24. Які стандарти встановлюють вимоги до екологічного маркування та екологічні критерії на продукцію чи послуги та як їх отримати?

25. За якими категоріями продукції та послуг уже прийняті екологічні критерії?

26. Чи може продукція з певною екологічною характеристикою вважатися екопродукцією?

27. Які правила та методи декларування екологічних переваг продукції?

28. Як поліпшені екологічні характеристики продукції впливають на споживчий вибір?

29. Як розвиваються ринки екопродукції в Європі, Азії, Америці та інших країнах світу?

30. Як розвивається український ринок екопродукції та які чинники впливають на його розвиток?

## 2 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І СТРУКТУРА СИЛІКАТІВ

### Тема 2.1 Хімічний зв'язок у силікатах

#### План

2.1.1 Квантово-механічна модель утворення зв'язків Si–O.

2.1.2 Механізм утворення зв'язків атома кисню з двома атомами кремнію.

#### 2.1.1 Квантово-механічна модель утворення зв'язків Si–O

У силікатах, що є кисневими сполуками кремнію, основу структури яких складають ізольовані або пов'язані один з одним через загальні атоми кисню тетраедричні групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , особлива роль належить зв'язку Si–O та зв'язку Si–O–Si (силосановий зв'язок). За тимчасовими уявленнями зв'язок Si–O є ковалентно-іонним з переважанням ковалентного зв'язку.

Розглянемо квантово-механічну модель утворення зв'язків Si–O в елементарній тетраедричній групі  $[\text{SiO}_4]$  та зв'язків Si–O–Si при поєднанні тетраедрів через загальні вершини (атоми кисню) до кремнекисневих комплексів.

Атом кремнію в нормальному стані має електронну конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$ , а в збудженому стані –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^0$ , тобто у збудженому стані він має чотири неспарені електрони – один на  $3s$ - і три на  $3p$ -орбіталах. При утворенні зв'язків для атома кремнію характерна  $sp^3$ -гібридизація цих орбіталей з утворенням чотирьох рівноцінних гібридних  $sp^3$ -орбіталей, спрямованих у просторі до чотирьох вершин правильного тетраедра під кутом  $109^\circ 28'$  один до одного. Слід зазначити, що у атома кремнію у третьому електронному шарі залишаються вакантними всі  $3d$ -орбіталі.

У кисню електронна конфігурація  $1s^2 2s^2 2p^4$ . У атома кисню енергетичні рівні  $2s$ - і  $2p$ -орбіталей близькі один до одного, що сприяє їх гібридизації, причому можливими варіантами для атома кисню є  $sp^3$  -,  $sp^2$ ,  $sp$ -гібридизації орбіталей, а в утворенні зв'язків можуть брати участь усі шість електронів зовнішнього електронного шару. У цьому шарі в атомі кисню є два неспарені електрони, які можуть утворювати зв'язок за обмінним механізмом, і дві пари спарених електронів. Останні можуть утворювати зв'язок за донорно-акцепторним механізмом, для реалізації цього типу зв'язку у атомі кремнію є вільні (вакантні)  $3d$ -орбіталі.

При утворенні зв'язку з киснем атом кремнію використовує свої 4 гібридні  $sp^3$ -орбіталі, за рахунок перекривання цих орбіталей з однією з двох  $2p$ -орбіталей атома кисню з неспареними електронами утворюється чотири рівноцінні одинарні зв'язки, тобто виникає тетраедрична група  $[\text{SiO}_4]$  з кутом зв'язку  $\text{Si}-\text{O}$ , рівним  $104^\circ 28'$ , причому кожен кисень використовує цей зв'язок одним із своїх неспарених електронів на  $2p$ -орбіталі. Зв'язок  $\text{Si}-\text{O}$  має порівняно високу міцність (енергія зв'язку  $\sim 374$  кДж/моль).

При утворенні зв'язку  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (тобто при зв'язуванні тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]$  через загальні атоми кисню) можна припустити, що атом кисню віддає для зв'язку з другим атомом кремнію насамперед свій другий неспарений електрон на  $2p$ -орбіталі. Оскільки різні  $p$ -орбіталі розташовані у просторі під кутом  $90^\circ$  один до одного, кут зв'язку  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  у цьому випадку має бути прямим. Однак численні рентгенографічні та нейтронографічні дослідження показують, що кут зв'язку  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  не становить  $90^\circ$ , а змінюється у різних модифікаціях кремнезему та силікатах у кристалічному та склоподібному станах у досить широких межах від  $120^\circ$  до  $180^\circ$  (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Параметри зв'язку Si–O–Si у різних модифікаціях кремнезему

| Модифікація                            | Між'ядерна відстань<br>Si–O, нм | Кут зв'язку Si–O–Si,<br>град. |
|--|---------------------------------|-------------------------------|
| β-кварц<br>(низькотемпературний)       | 0,159...1,61                    | 143...147                     |
| α-кварц<br>(високотемпературний)       | 0,162                           | 146...155                     |
| β-кристобаліт<br>(низькотемпературний) | 0,159...0,162                   | 147...150                     |
| склоподібний<br>кремнезем              | 0,162                           | 120...180                     |

Цей факт є важливим, оскільки кут зв'язку визначає взаємне розташування тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]$  у просторі і, отже, структуру та властивості різних силікатів.

### 2.1.2 Механізм утворення зв'язків атома кисню з двома атомами кремнію

Механізм утворення зв'язків атома кисню з двома атомами кремнію можна пояснити виходячи з різних можливих варіантів гібридизації орбіталей атома кисню та інтерпретувати таким чином (рис. 2.1).

При  $sp^3$ -гібридизації орбіталей атома кисню дві гібридні орбіти з неспареними електронами утворюють два  $\sigma$ -зв'язки з двома атомами кремнію за рахунок перекривання з однією  $sp^3$ -орбіталлю кожного атома кремнію (кут зв'язку Si–O–Si  $1^\circ 28'$ ). Дві інші гібридні  $sp^3$ -орбіталі атома кисню, на яких розміщені спарені електрони, участі в утворенні зв'язків не беруть (рис. 2.1, а).



*sp*<sup>2</sup>-гібридизація орбіталей атома кисню забезпечує утворення двох  $\sigma$ -зв'язків (кут зв'язку Si–O–Si 120°) і одного  $\pi$  ( $\pi$ р- $\pi$ d) зв'язку з двома атомами кремнію (за рахунок негібридизованої 2р-орбіталі атома кисню зі спареними електронами, що брала участь в утворенні донорно-акцепторного  $\pi$ р- $\pi$ d зв'язку з допомогою перекриття з вільними 3d-орбіталями кремнію) (рис. 2.1, б).

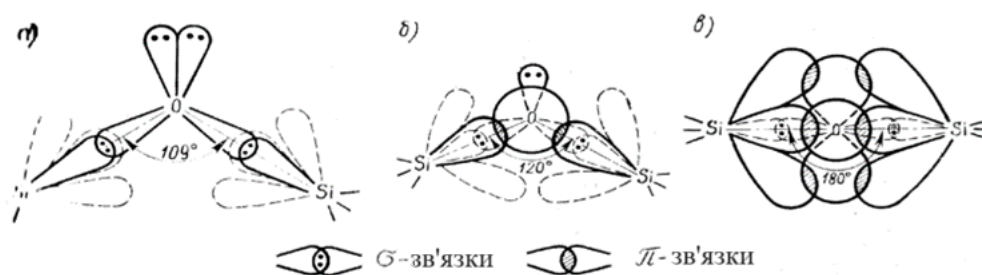


Рисунок 2.1 – Схеми зв'язків Si–O–Si при різній гібридизації орбіталей кисню: а – *sp*<sup>3</sup>-гібридизація; б – *sp*<sup>2</sup>-гібридизація; в – *sp*-гібридизація

При *sp*-гібридизації атома кисню утворюються дві гібридні орбіти з неспареними електронами, які утворюють два  $\sigma$ -зв'язки з двома атомами кремнію (кут зв'язку Si–O–Si 180°) (рис. 2.1, в). Кисень *sp*<sup>2</sup>-гібридизації орбіталей атома кисню забезпечує утворення двох  $\sigma$ -зв'язків (кут зв'язку Si–O–Si 120°) і одного  $\pi$  ( $\pi$ р- $\pi$ d) зв'язку з двома атомами кремнію (за рахунок негібридизованої 2р-орбіталі атома кисню зі спареними електронами, що брала участь у утворенні донорно-акцепторного  $\pi$ р- $\pi$ d зв'язку з допомогою перекриття з вільними 3d-орбіталями кремнію) (рис. 2.1, б). При *sp*-гібридизації атома кисню утворюються дві гібридні орбіти з неспареними електронами, які утворюють два  $\sigma$ -зв'язки з двома атомами кремнію (кут зв'язку Si–O–Si 180°) (рис. 2.1, в).

Дві р-орбіталі, що залишилися, зайняті спареними електронами, вони взаємодіють з 3d-орбіталями атомів кремнію, за рахунок чого утворюються ще два делокалізовані  $\pi$  ( $\pi$ р- $\pi$ d)-зв'язки (рис. 2.2).

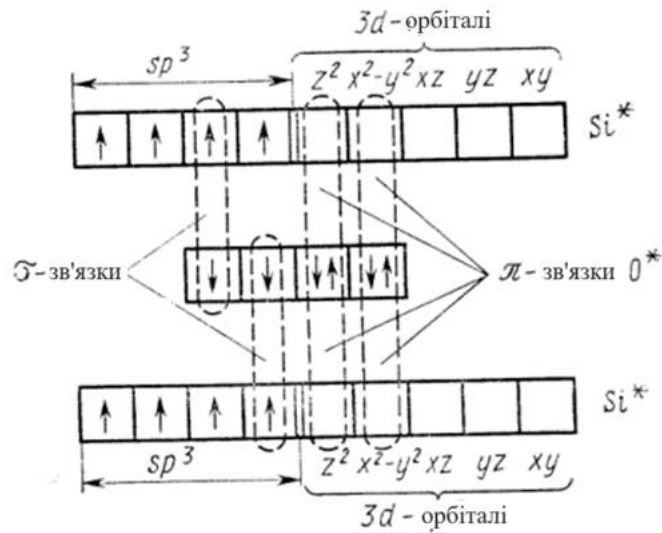


Рисунок 2.2 – Схема утворення  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків у групуванні Si–O–Si за участю спарених електронів кисню та вільних d-орбіталей кремнію

Таким чином, при  $sp$ -гібридизації орбіталей атома кисню забезпечується утворення двох  $\sigma$ - та двох  $\pi$ -зв'язків з двома атомами кремнію. Необхідно підкреслити, що утворення між атомами кремнію і кисню, крім  $\sigma$ -зв'язків, також і донорно-акцепторних  $\pi$ -зв'язків підвищує міцність зв'язку Si-O-Si і має вирішальний вплив на всі його інші характеристики – довжину і кут зв'язку.

## Тема 2.2 Структура силікатів у кристалічному стані

### План

- 2.2.1 Загальні відомості про структуру силікатів.
- 2.2.2 Структурна класифікація силікатів.
- 2.2.3 Характеристика окремих типів їх структур.

## 2.2.1 Загальні відомості про структуру силікатів

Силікати є особливим класом неорганічних сполук, основною структурною одиницею яких є ізольовані або пов'язані один з одним кремнекисневі тетраедричні групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (рис. 2.3).

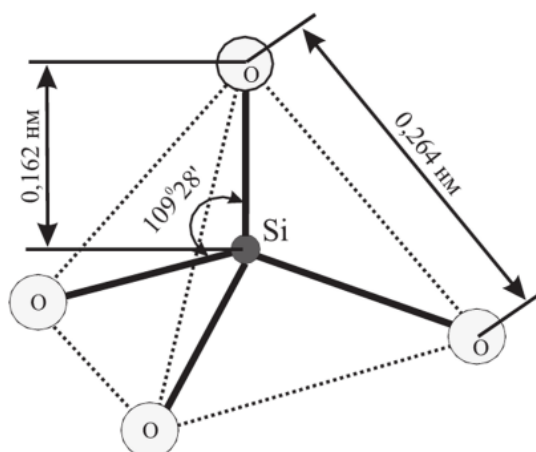


Рисунок 2.3 – Середні параметри тетраедричної групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  у кремнеземі

Однією з характерних властивостей тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  є їхня здатність об'єднуватися один з одним через загальні атоми кисню, які називаються містковими, з утворенням зв'язку Si–O–Si. Таке об'єднання може відбуватися лише шляхом об'єднання вершин тетраедра (не ребер чи граней), причому кожна тетраедрична група може мати із сусідніми одну, дві, три чи всі чотири вершини (тобто загальних атомів кисню). Завдяки цьому створюються дуже різноманітні за характером поєднання взаємно пов'язаних тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , що утворюють різні за складом та будовою великі комплекси, які в структурі силікатів *називають кремнекисневими каркасами або радикалами*.

Сучасна класифікація структур силікатів ґрунтується саме на характері цих кремнієвих каркасів. Окрім кремнекисневих груп до складу силікатів, які зазвичай відрізняються досить складним хімічним складом, входять багато іонів інших елементів, зокрема Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti,

Mn, Fe, Zn, B, Al, Ba, O, H, F тощо. Особливу роль у структурі силікатів відіграє алюміній, що у структурі може займати подвійне становище. Катіон  $Al^{3+}$  більший за катіон  $Si^{4+}$ , тому в силікатах  $Al^{3+}$  зустрічається по відношенню до кисню як в тетраедричній координації (заміщаючи  $Si^{4+}$ , входить до складу кремнекисневого мотиву), так і в октаедричній координації (перебуває поза кремнекисневим каркасом).  $Al^{3+}$  може частково входити до кремнекисневого каркасу, а частково перебувати поза ним. До змішаних кремнекисневих каркасів можуть входити і деякі аніони (OH, F), і нейтральні молекули ( $H_2O$ ), замінюючи аніони кисню. Варто зазначити, що не всі аніони кисню в силікатах обов'язково входять до кремнієвого каркасу, частина з них може залишатися поза ним у вигляді так званих вільних аніонів кисню. Більшість з перерахованих катіонів, що входять до складу силікатів, такі, наприклад, як катіони лужних (Li, Na, K), лужноземельних (Mg, Ca, Be), перехідних (Fe, Mn, Ti, Zr тощо) металів, у кремнекисневих каркасах не входять, а розташовуються поза ним. Вони нейтралізують заряд неугальнованих атомів кисню в кремнекисневому каркасі і пов'язують ці мотиви між собою. Координаційне число більшості металів у силікатах за киснем зазвичай дорівнює 6, а координаційний багатогранник – октаедр. Саме таку координацію мають найчастіше Li, Mg, Ca, Ti, Sr, Mn, Fe. Тетраедрична координація у силікатах зустрічається у Ti, Fe, Zn. Розміри таких тетраедрів суттєво перевищують розміри кремнекисневих тетраедрів, тому ці елементи, як правило, не входять до складу кремнекисневого каркасу. Великі однозарядні катіони, наприклад  $Na^+$  та  $K^+$ , можуть мати в силікатах координаційне число за киснем, що дорівнює 8 і більше.

Однією з особливостей структур силікатів є те, що більшість структур силікатів не підкоряються принципу щільних упаковок. У кремнекисневих каркасах, що лежать в основі структур силікатів, кисень координований тільки двома катіонами кремнію. Таке низьке

координаційне число кисню за кремнієм унеможливує утворення щільно упакованих решіток, і силікати, як правило, мають менш щільні структури, ніж інші типи сполук (наприклад, оксиди).

Відсутність щільної упаковки у більшості силікатів пояснюється низкою причин. Наприклад, щільну упаковку порушують великі катіони, що часто зустрічаються в силікатах. Вони містяться в октаедричних порожнинах упаковки з атомів кисню, розсувають їх, утворюючи координаційні багатогранники з великими координаційними числами. Крім того, розташування тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  при щільній упаковці буде пов'язане зі значним відштовхуванням двох високозарядних катіонів кремнію сусідніх тетраедрів, яке призводить до того, що аніони, які займали спочатку місця щільної упаковки, переміщуються, об'єм структури різко зростає і упаковка ущільнюється. Існують, однак, і силікати, структура яких заснована на щільній упаковці (наприклад, форстерит  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ), а також силікати, в структурі яких аніони розподіляються по місцях щільної кульової упаковки, але не займають всіх цих місць, у результаті чого у структурі утворюються значні порожнечі, сумірні за величиною з розміром куль упаковки. Прикладом пухкої упаковки силікатів є структури різних модифікацій  $\text{SiO}_2$ . Наприклад, в одній з модифікацій  $\text{SiO}_2$  – кристобаліті – лише одна половина місць у щільній упаковці аніонів зайнята киснем, а інша – залишається вільною.

### 2.2.2 Структурна класифікація силікатів

Структурна класифікація силікатів ґрунтується на типі кремнекисневого каркасу (радикала). Число можливих поєднань тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  між собою дуже велике, і класифікувати силікати за цією ознакою можна по-різному. Дещо спрощена структурна класифікація силікатів, запропонована П. Бреггом і Ф. Махачки.

Усі силікати можна розділити на дві великі групи: *силікати з кремнекисневими каркасами кінцевих розмірів і з кремнекисневими каркасами нескінченних в одному або декількох напрямках розмірів.*

Структурна класифікація силікатів:

1. Структури силікатів із кремнекисневими каркасами кінцевих розмірів:

– силікати з ізольованими одиночними тетраедрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (острівні структури);

– силікати із групами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , кінцевих розмірів.

2. Силікати з кремнекисневими каркасами безкінечних розмірів:

– силікати з групами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в одному вимірі (ланцюги) або стрічками з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (ланцюжкові та стрічкові структури);

– силікати з двовимірними шарами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (шаруваті структури);

– силікати з тривимірним безперервним каркасом з тетраедрів (каркасні структури).

### 2.2.3 Характеристика окремих типів структур силікатів

*Структури силікатів із кремнекисневими каркасами кінцевих розмірів. Силікати з ізольованими одиночними тетраедрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (острівні структури).*

У цих структурах тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  не пов'язані безпосередньо з іншими подібними тетраедрами через атоми кисню, а поєднуються через катіони металів, що входять до структури силікатів, тобто кремнекисневий каркас у подібних силікатах має склад  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Чотири вільні валентності, якими характеризується цей радикал, використовуються для приєднання 1, 2, 3 або 4 одновалентних або відповідного числа багатовалентних металів.

Ізольовані тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  називають ортогрупами (рис. 2.4, а), а силікати, що містять ортогрупи, – ортосилікатами. До них зазвичай відносять силікати, в яких відношення числа атомів кисню до атомів кремнію дорівнює або є більшим за 4 ( $\text{O}/\text{Si} \geq 4$ ). Єдиною чіткою ознакою належності даної сполуки до ортосилікатів, що визначається рентгеноструктурним аналізом, є наявність у структурі ізольованих ортогруп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

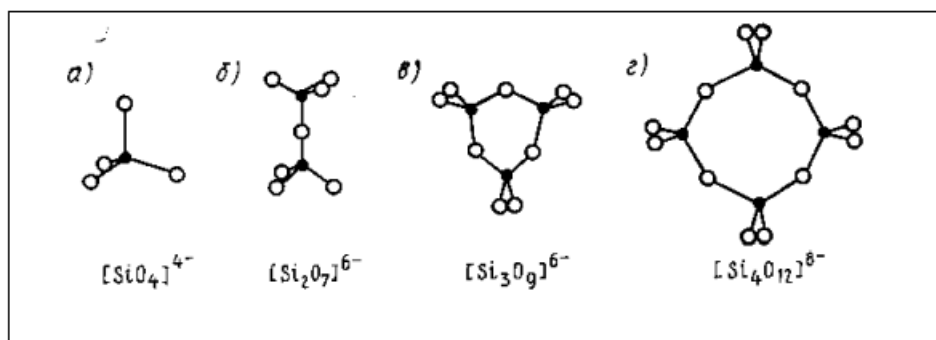


Рисунок 2.4 – Деякі типи кремнекисневих каркасів кінцевих розмірів (чорні кружки – кремній, білі – кисень)

До силікатів із подібними острівними структурами належать, наприклад, такі мінерали: беліт  $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ ; мінерали групи олівінів, зокрема форстерит  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  та його тверді розчини з фаялітом  $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ ; мінерал групи гранатів гросуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]$ ; монтичеліт  $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ .

*Структура силікатів із групами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , кінцевих розмірів.*

У цю групу входять силікати, у структурі яких містяться групи кінцевих розмірів з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , пов'язаних між собою через загальні (місткові) атоми кисню. Валентності неусуспільнених атомів кисню нейтралізуються катіонами металів, які пов'язують кремнекисневі радикали між собою. Величина заряду кожного окремого радикала визначається числом атомів кисню, що містяться в ньому, пов'язаних тільки з одним атомом кремнію. Форма та розміри кремнекисневих

каркасів у силікатах цієї групи можуть бути різними. Радикал  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  (діортогрупа) складається з двох тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , поєднаних загальною вершиною, тобто один атом кисню є загальним для двох тетраедрів (рис. 2.4, б).

Силікати, які містять такі радикали, називаються діортосилікатами або піросилікатами. Представниками подібних силікатів є мінерали: окерманіт  $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , ранкініт  $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , гідрат трикальцієвого силікату  $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_6$  тощо. Інший тип кремнекисневих каркасів кінцевих розмірів виникає у тому випадку, якщо кілька тетраедрів утворюють кільцеві кремнієві радикали. При цьому, якщо в кожному тетраедрі узагальнюються два аніони кисню, можуть утворитися одинарні три-, чотири- і шестичленні кільця, що містять відповідно 3, 4 і 6 кремнекисневих тетраедрів, кожен з яких має два загальні атоми кисню з сусідніми тетраедрами. Радикал, що відповідає тричленному кільцю, має склад  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  (рис. 2.4, в), чотиричленному –  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$  (рис. 2.4, г) та шестичленному –  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ . Прикладом силікату з кремнекисневим каркасом  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$   $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  є бенітоїт  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ; шестичленні кільця з радикалом  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  містяться у структурі таких мінералів, як берил  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  та інших.

*Структура силікатів із кремнекисневими каркасами нескінченних розмірів. Структури з одномірними (нескінченними в одному вимірі) ланцюгами або стрічками з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – ланцюгові та стрічкові структури.*

Тетраедри  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , поєднуючись між собою вершинами, можуть утворювати одинарні ланцюжки, нескінченні в одному напрямку (рис. 2.4, а, б). Кожен тетраедр у ланцюжку матиме два загальні атоми кисню з двома сусідніми тетраедрами та дві вільні валентності, через які катіони металів з'єднують у ґрати. Кількість тетраедрів у ланцюжку необмежена, тому що визначається лише розміром цього кристала.



Склад кремнекисневого каркасу у структурах з нескінченними радикалами визначається складом періоду повторюваності (ідентичності) цього каркасу, укладеного у квадратних дужках. Наприклад, період повторюваності одинарного ланцюжка (рис. 2.5 а) містить один атом кремнію, два атоми кисню, що належать повністю цьому тетраедру, і 2 атоми кисню, поділені з двома сусідніми тетраедрами, тобто всього  $2 + (2 : 2) = 3$  атоми кисню. Звідси склад кремнекисневого каркасу  $[\text{SiO}_3]^{2-}_\infty$ , один знак нескінченності вказує на нескінченність ланцюжка в одному напрямку. Інший каркас цієї структурної групи силікатів утворюється, якщо два нескінченні ланцюжки з'єднуються через вершини тетраедрів разом, утворюючи здвоєні нескінченні в одному напрямку стрічки або пояси (стрічкові структури).

При цьому можуть утворюватися різноманітні за складом та конфігурацією каркаси у вигляді стрічок: здвоєний ланцюжок із чотиричленими кільцями (рис. 2.5, в), що має радикал складу  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_\infty$ ; здвоєний ланцюжок із шестичленими кільцями (рис. 2.5, г) з радикалом  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}_\infty$  тощо. У подібних стрічкових каркасах тетраедри можуть мати, як це видно з рисунка 2.6 (а, б), по два або по три загальні (місткові) атоми кисню. Мінерали з ланцюговими та стрічковими кремнекисневими каркасами становлять велику групу. Ланцюгові кремнекисневі каркаси складу  $[\text{SiO}_3]^{2-}_\infty$  мають, наприклад, метасилікати: енстатит  $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ , діопсид  $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$  тощо; стрічкові мінерали групи амфіболів.

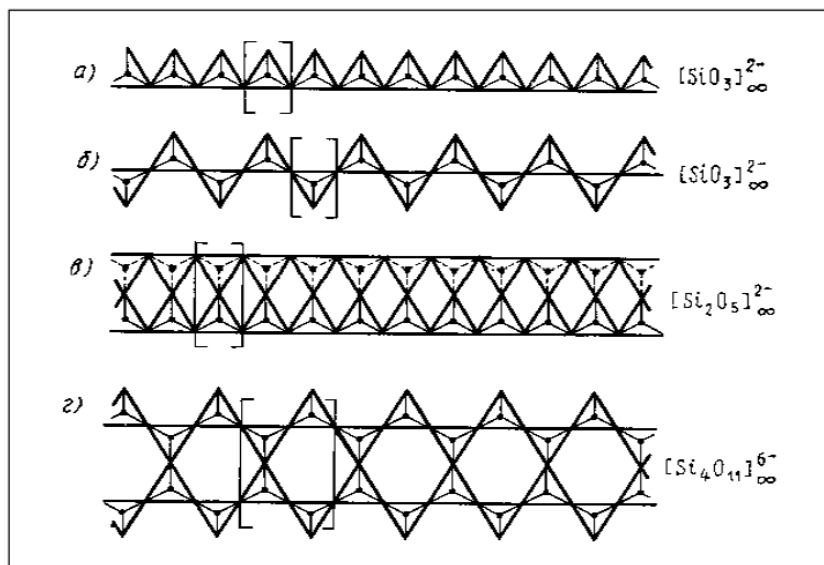


Рисунок 2.5 – Деякі типи ланцюжкових та стрічкових кремнекисневих мотивів нескінченних розмірів

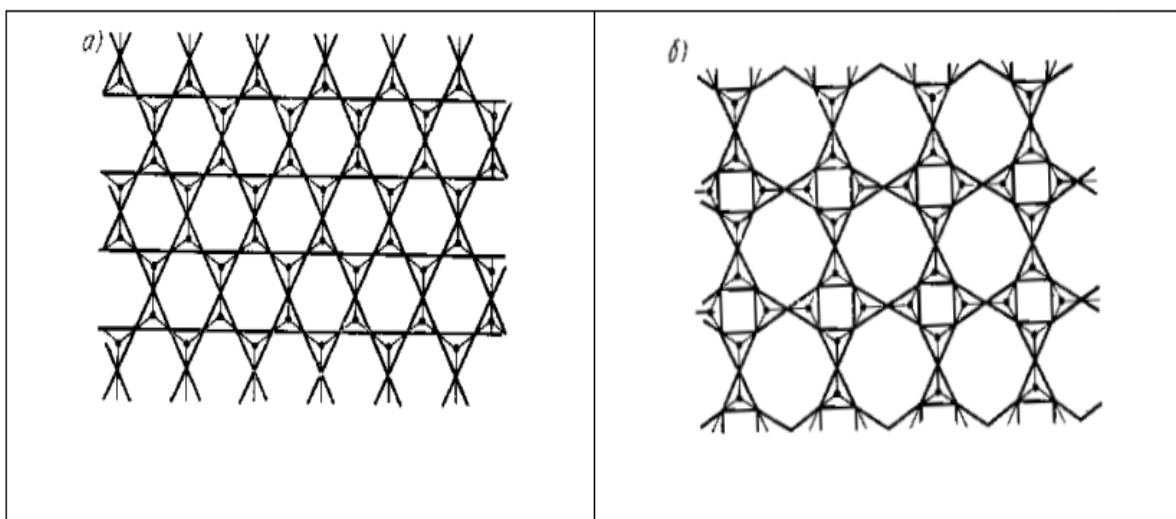


Рисунок 2.6 – Деякі типи ланцюжкових та стрічкових кремнекисневих мотивів нескінченних розмірів

*Структури з двовимірними шарами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , – шаруваті структури.*

Якщо кожен тетраедр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  поєднується трьома своїми вершинами з сусідніми тетраедрами, то можуть утворюватися нескінченні у двох

вимірах шари (стрічки або сітки). Кожен тетраедр має в подібних шарах одну вільну валентність (три інші йдуть на з'єднання тетраедрів один з одним), за допомогою якої через катіони металів шари з'єднуються між собою. Наявність у силікатах кремнекисневих шарів обумовлює, зазвичай, ясно виражену спайність мінералів, які стосуються цього структурного типу, тобто здатність легко розходитися по площинах, паралельних площині кремнекисневих шарів. Це проявляється у великій групі мінералів цієї категорії, наприклад, слюд (мусковіт, біотит тощо), тальку, каолініту та ін. Варто зазначити, що для шаруватих силікатів особливо характерне ізоморфне заміщення кремнію алюмінієм, що іноді досягає 25...50 % і більше. Склад і характер радикалів у шаруватих силікатах може бути різним. Найбільш простий і поширений тип шару – кремнекисневий шар гексагонального типу, що є шаром з шестичленними кільцями (рис. 2.7, а), має радикал  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2- \infty}$ . До цього структурного типу відносяться такі мінерали, як каолініт  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ , пластинчасті мінерали типу слюд, наприклад, мусковіт  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , тальк  $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ , а також такі мінерали складнішого складу, як біотит.

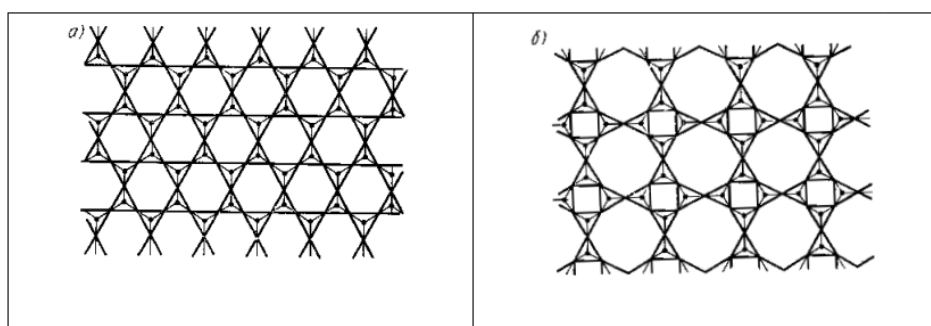


Рисунок 2.7 – Деякі типи шаруватих кремнекисневих радикалів:

а – шестичленні кільця; б – комбінація чотири- і восьмичленних кілець

До цього типу структур відносяться силікати, що мають кремнекисневі шари з чотири-, п'яти- і восьмичленними кільцями.

Наприклад, на рисунок 2.7, б зображено кремнекисневий шар, що складається з комбінації чотири- і восьмичленних кілець з радикалом  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-\infty}$ . Основу структури гідросилікату кальцію – тобермориту – складають кремнекисневі сітки з чотири-, шести- і восьмичленними кільцями при співвідношенні числа зазначених кілець 1 : 1 : 3.

*Структури з тривимірним безперервним каркасом з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , каркасні структури.*

У силікатах з каркасною структурою всі чотири атоми кисню кожного тетраедру є спільними з атомами кисню чотирьох сусідніх тетраедрів. У результаті такого узагальнення всіх чотирьох вершин тетраедра утворюється нескінченний у трьох вимірах тривимірний каркас. Атом кисню в подібному каркасі пов'язаний із двома атомами кремнію, і вільних валентностей не залишається, – такий каркас є валентнонасиченим, електронейтральним. Оскільки на кожен атом кремнію припадає два атоми кисню, склад радикала виражається формулою  $[\text{SiO}_2]$ . Такий радикал має різні модифікації кремнезему  $\text{SiO}_2$  (кварц, тридимід, крістобаліт). Каркасні структури не підкоряються принципу щільної упаковки і є «пухкі», «ажурні» структури, що містять досить великі структурні порожнечі.

Варто зауважити, що якщо чотиривалентний кремній у такому каркасі ізоморфно заміщається, наприклад, тривалентним алюмінієм, то каркас набуває негативного заряду, для компенсації якого необхідне впровадження в порожнечі структури додаткових катіонів металу. Подібна структура укладатиметься з тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  та  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , причому всі тетраедри матимуть загальні вершини. Склад змішаного алюмокремнекисневого каркасу можна виразити загальною формулою  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2]^n-$ . Так утворюються каркасні структури багатьох поширених природних та штучних мінералів типу польових шпатів, цеолітів тощо.

В основі структури польових шпатів, що є одними з основних породоутворюючих природних мінералів і мають велике технічне значення (наприклад, у технології кераміки), лежить каркас із пов'язаних між собою тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  і  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  (ізоморфне заміщення  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ ), а в порожнечах цього негативно зарядженого каркаса розташовуються катіони лужних і лужноземельних металів, що компенсують заряд (Na, K, Ca, Ba). Представниками польових шпатів є мінерали: калієвий польовий шпат (ортоклаз, мікроклін, санідин)  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , натрієвий польовий шпат (альбіт)  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , кальцієвий польовий шпат (анортит)  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , барієвий ортоклаз, а також тверді розчини, які утворюються цими мінералами.

До інших представників каркасних силікатів належать мінерали групи цеолітів. Структури цеолітів відрізняються від структури польових шпатів тим, що є більш відкритими, містять порожнечі, пов'язані один з одним каналами, а з поверхнею кристала – отворами (вікнами). Завдяки цьому цеоліти можуть поглинати своєю структурою молекули або групи молекул різних речовин. Оскільки кожен конкретний вид цеоліту має певний розмір вхідних «вікон», вони використовуються як так звані «молекулярні сита» для поділу речовин на молекулярному рівні залежно від розміру молекул. Порожнини у структурі цеолітів, як і польових шпатів, містять катіони лужних і лужно-земельних металів, але на відміну від польових шпатів у цеоліті ці катіони можуть легко заміщатися, обмінюватися на інші катіони (натрій, наприклад, може замінитися кальцієм і навпаки). Здатність цеолітів до катіонного обміну використовується практично для поглинання катіонів з різних середовищ, наприклад, при пом'якшенні води. На відміну від польових шпатів цеоліти містять у своїй структурі слабо пов'язану молекулярну воду. Ця вода порівняно легко видаляється через порожнини і канали з каркасу структури цеолітів і легко поглинається нею знову. Хоча ця вода має

невелику силу зв'язку і може бути легко видалена зі структури, початкове формування структури цеоліту може відбуватися лише у присутності води, тобто молекули води необхідні для побудови структури. Цеоліти зустрічаються в природі, наприклад, природні мінерали: анальцит  $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , шабазит  $(\text{Ca}, \text{Na})[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , натроліт  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Прикладом штучного синтетичного цеоліту може бути так зване молекулярне сито Лінда типу «А»:  $\text{Na}_{13}\text{Al}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot\text{O}_2\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , що має розмір вхідних вікон 0,42 нм.

### Контрольні запитання

1. Поясніть квантово-механічну модель утворення зв'язків Si–O у елементарній тетраедричній групі  $[\text{SiO}_4]$ .
2. Як відбувається утворення кремнекисневих комплексів при зв'язуванні тетраедричних груп  $[\text{SiO}_4]$  через загальні атоми кисню залежно від різної гібридизації орбіталей кисню?
3. Навести параметри зв'язку Si–O–Si у різних модифікаціях кремнезему.
4. Навести схему утворення  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків у групуванні Si–O–Si за участю спарених електронів кисню та вільних d-орбіталей кремнію.
5. Навести середні параметри тетраедричної групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  у кремнеземі.
6. Які комплекси в структурі силікатів називають кремнекисневими каркасами або радикалами?
7. Яку особливу роль у структурі силікатів відіграє іон алюмінію?
8. Яку особливу роль у структурі силікатів відіграють катіони лужних (Li, Na, K), лужноземельних (Mg, Ca, Be), перехідних (Fe, Mn, Ti, Zr тощо) елементів?

9. Чим пояснюється відсутність щільної упаковки у більшості силікатів?
10. Навести загальну структурну класифікацію силікатів.
11. Проаналізувати структуру силікатів з ізольованими одиночними тетраедрами  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (острівні структури).
12. Проаналізувати структуру силікатів із групами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , кінцевих розмірів.
13. Проаналізувати структуру з одномірними (нескінченними в одному вимірі) ланцюгами або стрічками з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  – ланцюгові та стрічкові структури.
14. Проаналізувати структуру силікатів з двовимірними шарами з тетраедрів  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , шаруваті структури.
15. Який принцип лежить в основі структури польових шпатів?
16. Проаналізувати структуру цеолітів.
17. Навести способи зображення формул силікатів.
18. Навести структурні та оксидні формули каолініту та мусковіту.
19. Яке місце займають у структурі силікатів катіони з малим іонним радіусом ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ )?
20. Яке місце займають у структурі силікатів середні катіони ( $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Ti}^{4+}$ )?
21. Дати визначення поняттю «Спінодальний розпад»
22. Охарактеризувати механізми розшаровування. У чому їх різниця?
23. Чому спінодальний розпад є зворотним процесом?

## **3 НАУКОВІ ПІДХОДИ ДО РОЗРОБКИ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ**

### **Тема 3.1 Матеріали та методи нанотехнологій**

#### План

3.1.1 Основні поняття в нанотехнології.

3.1.2 Методи синтезу наночастинок та нанопорошків.

#### 3.1.1 Основні поняття в нанотехнології

Вивчення матеріалів та методів нанотехнологій (ММНТ) дає знання про методи нанотехнологій, за допомогою яких можна синтезувати та отримувати матеріали, корисні своїми властивостями для фундаментальної науки, прикладних досліджень та практичного використання. Крім того, дозволяє отримати знання про наноматеріали, які отримують завдяки використанню нанотехнологій. Відомо, що нанотехнології – це способи одержання наноматеріалів, способи створення нанопристроїв та способи оперування з нанооб'єктами. Систематична та цілеспрямована розробка фундаментальних основ нанотехнологій розпочалася у 80-х роках ХХ століття. У наші дні фундаментальні розробки втілюються в практичні рішення та починають впливати на життя кожної людини. Справді, нині наноматеріали використовують у різних галузях фізики, хімії, техніки, біології та медицини.

В основному інтерес до наноматеріалів пов'язаний з тим, що зменшення розміру частинок твердої речовини нижче за деякий критичний може призводити до значної зміни їх властивостей. Критичний розмір частинок, при якому відбувається стрибкоподібна зміна властивостей, для більшості відомих на сьогодні твердих речовин варіюється від 1 до 100 нм. Оскільки цей розмір лежить у ділянці нанометрів, то й матеріали, у яких



спостерігаються розмірні ефекти на властивостях, називаються *наноматеріалами*.

Методи нанотехнологій для отримання наноматеріалів можна поділити на два принципово різні типи: знизу-вгору і зверху-вниз. У першій групі методів нанотехнологій реалізується утворення наночасток з атомів та молекул, тобто, досягається укрупнення вихідних частинок нанометрового розміру. У другій групі методів нанотехнологій розміри нанометрових частинок досягаються за допомогою дроблення великих частинок, порошків або зерен у твердих тілах.

Розподіл нанотехнологій на дві групи проводиться з урахуванням ключової стадії, за якої, власне, і утворюється наноструктура. Наприклад, типовими представниками нанотехнологій знизу-вгору є плазмохімічний синтез та осадження з рідких розчинів, а типовими представниками нанотехнологій зверху-вниз є механічне розмелювання та інтенсивна пластична деформація. Можна сміливо сказати, що перша група методів нанотехнологій переважно заснована на хімічному підході, а друга – на фізичному.

Завдяки популярності науки про наноматеріали (nanoscience) поняття про наноматеріали та нанотехнології в науковій і особливо популярній літературі постійно розширюються і набувають все нових, а часто і помилкових свідчень.

Часто наноматеріалами називають усі матеріали, будівельні блоки, у яких є розмір від 1 нм до 100 нм. У цьому випадку суть терміну «наноматеріал» звужена до простої констатації розміру блоків, і стає незрозуміло, чому появу нанотехнологій порівнюють з новою революцією в техніці, що настає за промисловою революцією XVI–XVII століть. Отже, в поняття про наноматеріал необхідно включати не тільки розмір будівельних блоків, а й стрибкоподібну зміну властивостей речовини, що

відбувається в наноматеріалі завдяки малому розміру складових його блоків.

Необхідно враховувати, що поняття про наноматеріал відрізняється від таких широко відомих і поширених понять, як високодисперсні системи, ультрадрібнозернисті, наддрібнозернисті або надтонкі речовини. Відмінність пов'язана з тим, що поняття про наноматеріал включає кількісну характеристику: розмір частинок, зерен або будівельних блоків відображений префіксом нано-, який означає нанометр ( $10^{-9}$  м), тобто конкретний масштаб розмірів. У згаданих вище поняттях характеристика розміру будівельних блоків відображається лише відносно – ультра або надмалий розмір, тому такі поняття не є кількісними. Поняття про наноматеріал відрізняється від іншого широко поширеного поняття про субмікрокристалічний матеріал.

Властивості субмікрокристалічних матеріалів, так само як і властивості наноматеріалів, відрізняються від властивостей великокристалічних, крупнозернистих і монокристалічних матеріалів. Однак відмінність властивостей пов'язана з підвищеною питомою поверхнею, що призводить до прискорення різних процесів, наприклад хімічних реакцій, але не призводить до зменшення енергії активації процесів, тобто до зниження мінімальних температур початку атомних процесів. У субмікрокристалічних матеріалах розмір частинок, зерен або будівельних блоків передбачається меншим за мікрометр. Мікрометр, як і нанометр, є кількісною характеристикою, проте між наноматеріалами та субмікрокристалічними матеріалами існує принципова різниця. Саме наностан, а не субмікрокристалічний стан є проміжним між молекулярним і твердотільним станами. Саме на нанометрових відстанях формуються властивості твердого тіла. У цьому полягає й фізична причина того, що значна зміна властивостей спостерігається в нанометровому режимі.

Справа в тому, що відстань, на якій діють основні сили взаємодії в речовині, варіюється в діапазоні від одного до кількох десятків нанометрів. Необхідно відзначити, що різні типи взаємодії: електрон-електронні, електрон-фононні, фонон-фононні, магнон-магнонні тощо – простягаються на різні відстані в тій самій речовині. У зв'язку з цим прояв наноефектів на різних властивостях у конкретній речовині може відбуватися за різних розмірів наночастинок. Зрозуміло, що ні про яке магічне значення розміру наночастинок як для того самого, так і для різних речовин говорити не доводиться.

Наноматеріали часто називають нанокристалічними матеріалами. Це також не завжди виправдано. Поняття про нанокристалічний матеріал включає те, що будівельні блоки таких матеріалів – частинки або зерна – є кристалами. Однак наноматеріали, як правило, є термодинамічно нерівноважними системами, а значить, і їхні будівельні блоки не обов'язково мають хорошу кристалічну структуру, швидше, навпаки. Будівельні блоки в наноматеріалах мають дефектну структуру, часто наближену до аморфного стану. Іншими словами, у будівельних блоках більшості наноматеріалів далекий порядок сильно порушений, а роль багаточасткових кореляцій у розташуванні атомів перебирає ближній порядок. У зв'язку з цим часто і виправдано використовують більш точну та повну назву наноматеріалів – наноструктуровані матеріали.

Наноматеріали різноманітні, тому є різні типи їх класифікації. Найбільш вдала класифікація наноматеріалів прийнята за розмірністю будівельних блоків чи структурних елементів, з яких вони складаються.

Основними типами нанокристалічних матеріалів за розмірністю є нульвимірні (0D), одновимірні (1D), двовимірні (2D) та тривимірні (3D) наноматеріали. До нульвимірних наноматеріалів відносять нанокластерні матеріали та нанодисперсії (суспензії, колоїдні розчини), тобто такі матеріали, в яких наночастинки ізольовані одна від одної. До

одновимірних наноматеріалів відносять нановолоконні (нанопруткові) та нанотубулярні матеріали. Причому довжина волокон (прутків) чи трубок може становити від 100 нм до десятків мікрометрів. До двовимірних наноматеріалів відносять плівки із нанометровою товщиною. Часто наночастинки в 0D, 1D і 2D наноматеріалах розташовані в будь-якій рідкій або твердій матриці або на підкладці. До тривимірних наноматеріалів відносять порошки, волоконні, багатосарові й полікристалічні матеріали, в яких 0D, 1D і 2D частинки щільно прилягають одна до одної, утворюючи між собою поверхні розділу – інтерфейси.

Важливим прикладом тривимірного наноматеріалу є полікристал із нанометровим розміром зерен. У такому тривимірному наноматеріалі весь обсяг заповнюється нанозернами, а вільна поверхня зерен практично відсутня, є лише межі поділу між зернами – інтерфейси. Утворення інтерфейсів і «зникнення» поверхні наночастинок у тривимірних наноматеріалах є важливим для прояву властивостей. Дійсно, властивості агломерованого нанопорошку можуть суттєво відрізнитися від властивостей компактного наноматеріалу, що складається з частинок такого ж розміру, як у порошку. Отриманню саме таких наноматеріалів протягом двох останніх десятиліть приділялася велика увага. Саме такі тривимірні наноматеріали будуть застосовуватись у твердосплавній промисловості, авіабудуванні та інших галузях. Застосування нульвимірних наноматеріалів треба очікувати у медицині та біології, а також у нанoeлектроніці. Одновимірні та двовимірні матеріали вже з успіхом використовуються в нанoeлектроніці, нанофотоніці тощо.

### 3.1.2 Методи синтезу наночастинок та нанопорошків

#### *Конденсація пари та газофазний синтез.*

Один із найпростіших способів отримання наночастинок полягає в конденсації пари речовини в розрідженій інертній атмосфері. Цим методом

можна отримати наночастинки як простої речовини, так і сплаву. Якщо необхідно синтезувати наночастинки сполуки металу, наприклад оксиду, нітриду, карбіду, то в атмосферу необхідно додати відповідний реакційний газ – кисень, азот, вуглекислий газ, метан тощо. Для створення пари речовини найпростіше використовувати процес випаровування. Атоми речовини, що перейшли в пару, швидко втрачають свою кінетичну енергію через зіткнення з атомами інертного газу та утворюють наночастки. При синтезі наночастинок з'єднання відбувається ще при взаємодії металу з реакційним газом. Для отримання наночастинок заданого розміру необхідно підбирати конкретний тиск інертного газу.

У газовій фазі найчастіше проводять такі процеси:

- випаровування – конденсація (випаровування в електричній дузі та в плазмі);
- осадження;
- топохімічні реакції (відновлення, окислення, розкладання частинок твердої фази).

У процесі «випаровування – конденсація» рідкі або тверді речовини випаровуються при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари в охолоджувальному середовищі або на охолоджених поверхнях спеціальних пристроїв. Цей спосіб дозволяє отримувати частинки розміром від 2 нм до кількох сотень. Наночастинки розміром кілька нанометрів можуть мати форму, близьку до кулястої, а у більших часток може з'являтися огранювання. Великі наночастинки можуть мати високі аспекти. Якщо проводити випаровування речовини в режимі, коли немає зіткнення між молекулами (у окремих випадках атомами, іонами, кластерами) у просторі діафрагми, то довжина вільного пробігу молекул  $\lambda_m > d_d$  ( $d_d$  – діаметр діафрагми).

Закінчення пучка молекул з нагрівальної камери буде ефузивним; інтенсивність пучка  $J$  з відривом  $r$  від джерела – пропорційною

$$J \sim \lambda_m \cdot d_d^2 \cdot P \cos \theta / 4 \cdot r^2 \sqrt{MT}, \quad (1)$$

де  $P$  – тиск у камері;

$\theta$  – кут між напрямком пучка і нормаллю до площини отвору;

$M$  – молекулярна маса;

$T$  – температура джерела тепла.

З виразу випливає, що інтенсивність пучка  $J \sim 1/r^2$ , тобто розподіл молекул, що розпоршуються, у просторі приблизно такий же, як і для джерела. Іншими словами, молекули, що випускаються, поширюються у вакуумі за законами геометричної оптики.

Газофазний синтез із конденсацією парів, тобто метод випаровування та конденсації (англ. «gasphase synthesis with vapor condensation», або «evaporation-condensation method»), – це метод отримання нанопорошків металів, сплавів або хімічних сполук шляхом конденсації їх парів поблизу холодної поверхні або на ній контрольованої температури в атмосфері інертного газу низького тиску. Це найпростіший спосіб отримання нанокристалічних порошків через його високу продуктивність.

На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, випаровуваної у розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу та утворюють кластери. При їх конденсації утворюються нанокристалічні речовини. Вивчення випаровування Zn, Cd, Se, As, Ge, Si, ZnO, SnO<sub>2</sub> у H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> у вакуумі показало, що розмір одержуваних частинок залежить від тиску та атомної маси інертного газу.

Установки, що використовують принцип випаровування та конденсації, розрізняються способом введення матеріалу, що

випаровується, методом підведення енергії для випаровування, робочим середовищем, організацією процесу конденсації, системою збору отриманого порошку. Випаровування металу може відбуватися з тигля, або метал може надходити в зону нагрівання і випаровування у вигляді дроту, металевого порошку, що впорскується, або в струмені рідини. Підведення енергії може здійснюватися за допомогою безпосереднього нагріву, пропускання електричного струму через дріт, електродугового розряду в плазмі, індукційного нагрівання струмами високої та надвисокої частоти, лазерного випромінювання, електронно-променевого нагріву. Випаровування і конденсація можуть протікати у вакуумі, нерухомому інертному газі, потоці газу, струмені плазми. Залежно від умов випаровування металу (тиск газу, розташування та температура підкладки) його конденсація може відбуватися як в об'ємі, так і на поверхні реакційної камери. Для об'ємних конденсатів характерні частки сферичної форми, тоді як частинки поверхневого конденсату мають огранювання. За однакових умов випаровування та конденсації метали з вищою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру.

Нанокристалічні порошки оксидів  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  отримують випаровуванням оксидних мішеней в атмосфері He, магнетронним розпиленням Zr у суміші Ar і O, контрольованим окисленням нанокристалів Y. Для отримання високодисперсних порошоків нітридів перехідних металів використовували електронно-променевий нагрів. Випаровування проводять в атмосфері азоту або аміаку при тиску 130 Па. Наприклад, були отримані наночастинки карбідів, оксидів і нітридів за допомогою імпульсного лазерного нагрівання металів у розрідженій атмосфері метану (у разі карбідів), кисню (у разі оксидів), азоту або аміаку (у разі нітридів). Імпульсне лазерне випаровування металів в атмосфері інертного газу (He або Ar) та газу-реагенту ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ) дозволяє отримувати суміші нанокристалічних оксидів різних металів, оксидно-

нітридні або карбідно-нітридні суміші. Склад і розмір наночастинок можна контролювати зміною тиску і складу атмосфери (інертний газ і газ-реагент), потужністю лазерного імпульсу, температурного градієнта між мішенню, що випаровується, і поверхнею, на яку відбувається конденсація.

Нанопорошки керамічних матеріалів можна одержувати із металоорганічних прекурсорів. Прекурсор змішують з несучим інертним газом у використовуваному трубчастому реакторі, який виконує роль випарника, у результаті термічного розкладання прекурсора виникає безперервний потік кластерів або наночастинок, який потрапляє з реактора в робочу камеру і конденсується на холодильнику, що має форму обертового циліндра. Цим методом при використанні такого прекурсора, як гексаметилдилазан, вдалося отримати нанокристалічні порошки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ . Введення у несучий газ поряд з тим самим прекурсором води  $\text{H}_2\text{O}$ , водню  $\text{H}_2$  або аміаку  $\text{NH}_3$  дозволило синтезувати нанопорошки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Успішне проведення процесу забезпечується малою концентрацією прекурсора в інертному газі, швидким розширенням та охолодженням газового потоку при виході з реактора в робочу камеру, низьким тиском у робочій камері. Плівка з оксиду цирконію  $\text{ZrO}_2$ , легованого оксидом ітрію  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , з середнім розміром кристалітів від 10 нм до 30 нм була отримана за допомогою імпульсного лазерного випаровування металів у пучку іонів за температури від 350 К до 700 К.

Основні закономірності утворення наночастинок методом випаровування та конденсації такі:

– утворення наночастинок відбувається при охолодженні пари в зоні конденсації, яка тим більша, чим менший тиск газу. Внутрішня межа зони конденсації розташовується поблизу випарника, а її зовнішня межа зі зменшенням тиску газу може вийти за межі реакційної посудини. У процесі конденсації важливу роль відіграють конвективні потоки газу;



– при збільшенні тиску газу до кількох сотень паскалів середній розмір часток спочатку швидко збільшується, а потім повільно наближається до граничного значення області тисків більше 2,5 кПа;

– при однаковому тиску газу перехід від гелію до ксенону, тобто від менш щільного інертного газу до щільнішого, супроводжується зростанням розміру частинок у кілька разів;

– за однакових умов випаровування та конденсації метали з вищою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру.

Регулюючи склад газової фази, що містить, окрім інертного газу, два елементи і більше, можна вирощувати різні за формою малі частинки сполук різного ступеня кристалічності. Конденсація парогазової суміші температурою до 500–1 000 К може відбуватися при її надходженні до камери з великим перерізом та об'ємом, заповненою холодним інертним газом; у цьому випадку охолодження відбувається за рахунок розширення газової суміші та контакту з холодною інертною атмосферою.

Існують установки, в яких у камеру конденсації коаксально надходять два струмені: парогазова суміш подається вздовж осі, а по її периферії надходить кільцевий струмінь холодного інертного газу. У результаті турбулентного змішування температура парів металу знижується, збільшується пересичення і відбувається швидка конденсація. Самостійним завданням є збирання одержуваного конденсацією нанопорошку, оскільки його частинки настільки малі, що перебувають у постійному броунівському русі і залишаються зваженими в газі, що рухається, не осаджуючись під дією сили тяжіння. Для збору одержуваних порошків використовують спеціальні фільтри та відцентрове осадження; у деяких випадках застосовується уловлювання рідкою плівкою.

#### *Плазмохімічний синтез.*

Плазмохімічний синтез нанопорошків (англ. «plasma chemical technique») – хімічний метод отримання високодисперсних порошків

нітридів, карбідів, боридів і оксидів, що полягає у протіканні реакції в низькотемпературній плазмі далеко від рівноваги при високій швидкості утворення зародків нової фази й малій швидкості їх росту.

Метод порошкової металургії розробили вчені П. Соболевський і В. Любарський, вперше на практиці застосувавши його у 1826 р. при виготовленні монет з платини. Температура плавлення платини, що становить 1 770 °С, на той час була недосяжною, а спікання у спеціальній формі подрібненого порошку цього металу тоді вдалося здійснити, оскільки спікання відбувається за нижчої температури.

На початку ХХ століття ця технологія знову привернула до себе увагу в низці країн, у результаті стали виробляти матеріали, що характеризуються унікальними властивостями (підвищена твердість, зносостійкість та інші цінні якості), отримання яких недосяжно іншими способами.

Як відомо, плазма – «четвертий стан речовини» – повністю або частково іонізований газ, який, зокрема, дозволяє стабілізувати її стан, впливаючи на плазмовий струмінь електромагнітним полем. Застосування в хімічній технології та металургії отримала термічна або низькотемпературна плазма, для якої, на відміну від космічної або термоядерної, характерний діапазон температур від 103 К до 104 К, досяжний у спеціальних електророзрядних пристроях, які називаються плазмотронами. Як правило, у металургії використовують їхній електродуговий варіант, але для отримання особливо чистих матеріалів можна застосовувати й безелектродні високочастотні установки, оскільки плазма утворюється в результаті дугового розряду і потім стабілізується, по-друге, вона утворюється внаслідок розряду між обкладинками конденсатора або при впливі високочастотних полів на газове середовище. Термічна плазма у такому випадку є високотемпературним теплоносієм. З його допомогою матеріал плавиться, випаровується, зазнає

фізико-хімічних перетворень, а потім конденсується, тобто повертається у твердий стан.

Відсутність температурних обмежень, що існують у традиційних технологіях, дозволяє інтенсифікувати фізико-хімічні процеси та забезпечує створення продуктів необхідного хімічного складу, агрегатного стану та форморозмірів, у т. ч. і у вигляді нанопорошків.

Основними умовами отримання високодисперсних порошків цим методом є протікання реакції далеко від рівноваги та висока швидкість утворення зародків нової фази при малій швидкості їх зростання. У реальних умовах плазмохімічного синтезу отримання наночастинок доцільно здійснювати за рахунок збільшення швидкості охолодження потоку плазми, у якому відбувається конденсація з газової фази. Завдяки цьому зменшується розмір частинок, що утворюються, а також пригнічується зростання частинок шляхом їх злиття при зіткненні. У цьому методі використовується низькотемпературна (від 4 000 К до 10 000 К) азотна, аміачна, воднева, вуглеводнева, аргонна плазма, яку створюють за допомогою дугового, тліючого, високо- або надвисокочастотного розрядів. Характеристики одержуваних порошків залежать від використовуваної сировини, технології синтезу та типу реактора. Часто частинки плазмохімічних порошків є монокристалами і мають розміри від 10 нм до 200 нм і більше.

Плазмохімічний синтез забезпечує високі швидкості утворення та конденсації сполуки та відрізняється досить великою продуктивністю. Головні недоліки плазмохімічного синтезу – широкий розподіл частинок за розмірами, тобто низька селективність процесу, а також високий вміст домішок у порошку. Висока температура плазми забезпечує перехід всіх вихідних речовин у газоподібний іонізований стан. Наявність іонів призводить до високих швидкостей взаємодії та швидкого (від однієї мікросекунди до однієї мілісекунди) перебігу реакцій.

На першому етапі плазмохімічного синтезу відбувається утворення активних частинок у дугових, високочастотних та надвисокочастотних плазмових реакторах. На наступному етапі в результаті термічної обробки відбувається виділення продуктів взаємодії. Вибір місця та швидкості загартування дозволяє отримати порошки із заданим складом, формою та розміром частинок.

Існують різні варіанти отримання порошків плазмохімічним способом: реагенти подаються в плазму у газоподібному вигляді, у вигляді диспергованої рідини, у вигляді порошку (зважених у плазмі або в шарі, що повільно переміщається).

Переробка газоподібних сполук у плазмі становить найбільший інтерес з точки зору завдання отримання нанодисперсних порошків:

- оскільки хімічні реакції утворення цільового продукту протікають у газовій фазі при дуже високих температурах, що зумовлює їхню високу швидкість та високу продуктивність реактора;

- продукти виходять у результаті конденсації сполук з газової фази і, як правило, представляють нанодисперсні порошки;

- вихідна сировина може бути піддана глибокій очистці, під час реакції вона не стикається зі стінками реактора;

- метод дозволяє шляхом змішування вихідних пар отримувати на виході складні речовини, а також тверді розчини та композити.

Для нагрівання вихідного матеріалу в плазмохімічних методах використовуються як дугові (електродні), так і безелектродні плазмотрони, кожен з яких має свої переваги і недоліки, що визначають області їх застосування.

До переваг електродугових нагрівачів плазми відноситься простота конструкції плазмотрону та джерела живлення, високий ККД пристрою (до 80 %), велика досягнута потужність (мегавати).

Основним недоліком потужних дугових плазмотронів є дуже малий термін служби електродів (близько 100 год), забруднення синтезованих матеріалів продуктами ерозії електродів, а також дуже швидке руйнування електродів в агресивних середовищах. Малий ресурс роботи електродів суттєво обмежує галузі застосування дугових плазмотронів у промисловості, оскільки безперервність технологічного процесу є однією з найважливіших вимог промислового виробництва.

Безелектродні плазмотрони, такі як високочастотні індукційні (ВЧІ), високочастотні ємнісні (ВЧЄ) і надвисокочастотні (НВЧ), повністю позбавлені перерахованих вище недоліків, оскільки дозволяють отримувати чисту плазму практично будь-якого хімічного складу, мають ресурс роботи близько тисячі годин. Однак висока частота генерації розрядів (порядку 10 МГц для ВЧІ- та ВЧЄ-розрядів, 1 ГГц для НВЧ) ускладнює створення джерел живлення великої потужності (як правило, потужність ВЧІ-, ВЧЄ і НВЧ-плазмотронів обмежується десятками кіловат). Тому особливий інтерес становлять індукційні розряди трансформаторного типу, ефективна генерація яких можлива в діапазоні частот струму від 10 кГц до 100 кГц. Зниження частоти генерації безелектродного розряду більш ніж на два порядки дає низку істотних переваг: спрощується конструкція джерела живлення, зменшується потужність випромінюваних радіоперешкод. На відміну від широко застосовуваних на практиці ВЧІ-розрядів, для індукційних розрядів трансформаторного типу коефіцієнт зв'язку між навантаженням (газовий розряд) та індуктором (первинна обмотка трансформатора) близький до одиниці.

На сьогодні плазмохімічним методом отримано високодисперсні порошки нітридів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, B, Al та Si, карбідів Ti, Nb, Ta, W, B та Si, оксидів Mg, Y та Al. Найбільш широко плазмохімічний метод

застосовується для синтезу нітридів перехідних металів IV та V груп із середнім розміром частинок менше 50 нм.

### 3.1.3 Осадження з колоїдних розчинів

Група нанотехнологій, яка використовує осадження з колоїдних розчинів, є однією з найбільш затребуваних для отримання величезної різноманітності нанопорошків. Загальною рисою цієї групи є проведення хімічних реакцій у водних та органічних розчинах солей. Методи, що використовуються, дуже різноманітні. Ці методи набули широкого використання для синтезу високодисперсних порошків різних речовин у вигляді осадів, для отримання суцільних та дискретних плівок.

Наночастинки з колоїдних розчинів отримують за допомогою хімічної реакції між компонентами розчину і переривання реакції у певний момент часу, після чого дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий. Перший науковий опис отримання оптичних властивостей стабільних колоїдних розчинів золота Au належить М. Фарадею. За методом хімічного осадження після приготування водних розчинів солей металів створюють відповідні умови для осадження та додають речовину-осаджувач, далі проводять осадження порошку оксиду металу при відокремленні осаду гідроксиду. Умови осадження регулюють шляхом зміни рН, температури, додавання буферних розчинів.

Як осадник найбільш часто використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, щавлеву кислоту, оксалат амонію, а як осадки, що осаджуються, переважно використовують розчинні азотнокислі солі. У результаті одержують нанопорошки оксидів. При необхідності шляхом їхньої термообробки у відновлювальному середовищі можна отримувати металеві нанопорошки. Метод знайшов досить широке застосування для отримання багатокomпонентних порошків, коли з багатокomпонентних

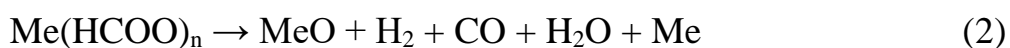
розчинів осаджують відразу кілька сполук. Основним недоліком методу є використання великих об'ємів, значний вміст домішок у порошках і великий розкид частинок за розміром.

### *Піроліз.*

Отримання нанокристалічних порошоків металів і сполук за допомогою піролізу (термічне розкладання у спеціальній атмосфері) пов'язано з використанням прекурсорів, якими зазвичай служать складні елементо- і металоорганічні сполуки, полімери, гідроксиди, карбоніли, форміати, нітрати, оксалати металів. Прекурсори містять усі або майже всі хімічні елементи, які повинні бути присутніми в продукті. Нагрів прекурсорів до певної температури призводить до їх розкладання з утворенням речовини, що синтезується, і виділенням газової фази.

Високодисперсні металеві порошки одержують термічним розкладанням різних солей. Наприклад, піролізом форміатів заліза, кобальту, нікелю, міді у вакуумі або інертному газі за температури від 470 К до 530 К одержують дисперсні порошки металів середнім розміром частинок від 100 нм до 300 нм.

Нанокристалічний порошок нітриду алюмінію AlN середнім розміром частинок 8 нм отримують розкладанням в аміаку при 900 К алюмінію поліаміду- $[\text{Al}((\text{NH}_2)_3\text{NH})_n]^-$ . Бориди перехідних металів можна отримувати піролізом борогідридів при значенні від 600 К до 700 К, тобто за температури, яка набагато нижча від звичайних температур твердофазного синтезу. Температура відпалу нітридів і боридів становить від 900 К до 1 300 К, оксидів і карбідів – від 1 200 К до 1 800 К. У загальному вигляді основну реакцію піролізу форміатів можна представити у вигляді наступного результуючого рівняння:



Для отримання нанокристалічних порошків карбиду кремнію SiC можна використовувати термічне розкладання таких прекурсорів, як полікарбосилани та полікарбосилоксани. Нанокристалічний карбід кремнію Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> одержують піролізом полісілазанів. Полікарбосилоксани містять кисень, тому їх піроліз проводиться у відновлювальному середовищі водню за приблизною схемою



Початкове нагрівання здійснюють за допомогою низькотемпературної плазми, потім продукти піролізу додатково відпалюють за температури близько 1 600 К для стабілізації структури та складу.

Нанокристалічний карбід бору В<sub>4</sub>С отримують розкладанням полівінілпентаборану – [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(B<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>. Боровмісні полімери типу поліборазину, поліборазолу та полівінілборазину пропонується використовувати для отримання високодисперсних порошків нітриду бору BN, а також застосовувати як добавки до порошку титану для синтезу нанокристалічних композицій TiN + TiB<sub>2</sub>.

Основним недоліком термічного розкладання є порівняно невисока селективність процесу, тому що продукт реакції зазвичай становить суміш кінцевого продукту і проміжних сполук. Нині термічним розкладанням прекурсорів отримують багатокомпонентні аморфні та нанокристалічні керамічні матеріали, наприклад, складний керамічний матеріал Si<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>4.3</sub>N<sub>2</sub> був отриманий термічним розкладанням полівінілсілазу на (B[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)NH]<sub>3</sub>)<sub>n</sub> за температури 623 К протягом 3-х год з наступним розмелюванням продукту та його дегідрогенізацією за температури 1 673 К протягом 2-х год. Таким чином, термічне розкладання прекурсорів дозволяє отримувати нанорозмірні порошки не тільки металів та їхніх



сполук, але також і багатокомпонентні нанокристалічні керамічні та композиційні матеріали.

## Тема 3.2 Отримання компактних наноматеріалів

### План

3.2.1 Методи компактування нанопорошків.

3.2.2 Магнітно-імпульсний метод компактування.

#### 3.2.1 Компактування нанопорошків

Компактування є технологічним процесом, у результаті якого одержують порошок у формі готової деталі. Процес зазвичай проводять у дві стадії: формування та спікання. У низці методів забезпечується поєднання цих стадій в одну.

Для отримання об'ємних наноматеріалів із порошків застосовується безліч технологій формування. Для пресування нанопорошків найбільшого поширення набула технологія одновісного пресування. Використовуються такі його методи, як статичне (пресування у прес-формах або штампування), динамічне (магнітно-імпульсне, а також вибухове) та вібраційне (ультразвукове) пресування.

Для отримання високощільних формувань використовується пресування за умови стиснення матеріалу. Ця технологія отримала назву *ізостатичного пресування*. Існує кілька його варіантів: гідростатичний, газостатичний, квазігідростатичний. При ізостатичному пресуванні порошку його поміщають в еластичну або легкодеформовану оболонку. Одержувані формування відрізняються практично однорідною щільністю (у внутрішніх обсягах формування вона несуттєво менша) і не мають вираженої анізотропії щільності. Недоліком є достатня складність та

вартість обладнання і складність витримання точності розмірів формування.

*Газостатичне пресування* проводять при використанні металевих оболонок (капсул) з алюмінію або пластичних сталей. Форма оболонок проста, максимально наближена до готових виробів. Часто газостатичному пресуванню піддають вже отриману раніше іншими методами заготівку. Металеву капсулу поміщають у газостат робочої камери, де створюють тиск до 300 МПа. *Квазігідростатичне пресування* є спрощеним варіантом гідростатичного пресування. Порошок поміщають в еластичні оболонки, пресування у яких проводять при односторонньому або двосторонньому додаванні тиску на пресовому пресі. Матеріал оболонки (гумова маса, епоксидні смоли тощо) повинен під тиском вести себе подібно до рідини, при цьому мати певну пружність і не склеюватися з порошком.

Останнім часом для отримання щільних пресовок почав успішно використовуватися один із методів *інтенсивної пластичної деформації – крутіння під тиском*. В окремих випадках для одержання пресованих стрічок застосовують вальцювання. Спінання формувань із нанопорошку обмежене можливістю використовувати високу температуру. Підвищення температури спікання призводить до зменшення пористості, але веде до росту зерна. Цю проблему вирішують низкою методів активації, що дозволяють домагатися отримання низької пористості виробів за більш низьких температур спікання.

Серед методів активації слід виділити:

- високошвидкісне мікрохвильове нагрівання, наприклад, при збільшенні швидкості нагрівання з 10 град/хв до 300 град/хв необхідна температура спікання нанопорошку  $\text{TiO}_2$  знижується з 1 050 °С до 975 °С;
- ступінчасте контрольоване спікання;
- плазмоактивоване спікання;

– спікання у вакуумі або відновлювальних середовищах (для металевих порошків).

Поєднання процесів формування та спікання або проведення спікання під тиском дозволяє досягати більших значень щільності, у тому числі й близьких до теоретичного значення при використанні менших температур нагріву. Найпростіший спосіб – спікання при одновісному додатку тиску. Більш прогресивним методом поєднання процесів формування та спікання є гаряче ізостатичне пресування.

Метод *гарячого ізостатичного пресування* (ГІП) із використанням газостатів є універсальним і широко відомим у практиці. У сучасних установках можуть бути досягнуті значення тиску до 300 МПа та температури до 2 000 °С. Дешевшим варіантом, що замінює ГІП, є так званий метод *швидкого ненаправленого компактування*. У цьому методі використовується товстостінна циліндрична прес-форма, що нагрівається, яка після заповнення порошком піддається одновісному стискуванню під високим тиском (до 900 МПа). При цьому зовнішні стінки прес-форми щільно прилягають до металевого циліндра відповідних розмірів, що перешкоджає деформації прес-форми. У результаті заповнений порошком внутрішній об'єм, який має форму майбутньої деталі, перебуває під квазіізостатичним тиском. Метод дозволяє спресувати металевий порошок майже до 100 % щільності всього за кілька хвилин.

*Метод високотемпературної газової екструзії* полягає в отриманні формування гідростатичним методом за кімнатної температури, його термічній обробці в середовищі водню за відносно низької температури і подальшому екструзуванні за підвищеної температури. Цей метод дозволяє проводити компактування порошків при короткочасному температурному впливі та досить великих значеннях температури.

*Метод ежекційного лиття* ґрунтується на додаванні в порошок спеціальної зв'язки (наприклад, термопластичних полімерів типу

поліпропілену, поліетилену або полістеролу), що забезпечує малу в'язкість порошкової суміші. Порошкову суміш піддають потім литтю під тиском (аналогічно до лиття під тиском металів та пластмас). Після отримання вилівка проводять випалювання термопластичних речовин, а потім спікання. Недоліки методу пов'язані зі складністю процесу видалення сполучень при вигорянні (зміна форми деталі, процеси взаємодії продуктів розкладання термопластичних речовин із матеріалом порошку, забезпечення вільного видалення суміші при випалюванні). Тому цей метод обмежено використовується для отримання невеликих спеціальних деталей складної форми із товщиною стінок менше 10 мм.

Варіантом методу є використання водної суспензії порошку. Суспензію відливають у форму, а потім заморожують. Просушування заготовки здійснюється у замороженому вигляді, а потім проводиться процес спікання.

Слід зазначити, що необхідною умовою формування наноструктури при спіканні компактів нанопорошків є забезпечення високої швидкості ущільнення, яка досягається за найменших розмірів часу. Створення щільних пресувань з рівномірною щільністю за об'ємом є складним завданням, оскільки нанокристалічні порошки погано пресуються.

Фізичною причиною незадовільного пресування нанопорошків є міжчасткові адгезійні сили, відносна величина яких різко зростає зі зменшенням розміру частинок, а значить, і істотно зростає компонент міжчасткового тертя в порошковому тілі, що пресується. У той же час для нанопорошків характерна низька насипна щільність внаслідок великого об'єму сорбованих газів. Кількість фізично та хімічно сорбованих газів у нанопорошках металів та їх оксидів може досягати 20 об.%. Звідси виникають особливі вимоги до зберігання, технологічної підготовки та застосування нанопорошків на всіх етапах порошкової технології.

Однак висока поверхнева активність нанопорошків через велику частку поверхневих атомів у наночастинках повинна призводити до вищих коефіцієнтів дифузії при механоактивації та спіканні, до зниження температури ефективного протікання цих процесів. Однак на практиці виникає проблема збереження наноструктури компактів до спікання, тобто запобігання інтенсивній агломерації наночастинок при високих тисках пресування, щоб зберегти центри зародка утворення нанозерен перед спіканням і запобігти росту зерен у процесі спікання.

Дисперсність порошків створює на ущільнюваність набагато більший вплив, ніж їхні фізико-механічні властивості. Наприклад, в ультрадисперсному стані порошки пластичного нікелю й крихкого нітриду кремнію пресуються практично однаково, незважаючи на відмінності їх властивостей. Проте тип нанопорошку має важливе значення для описання процесу їх пресування та розробки методів компактування. Саме тому традиційні методи статичного пресування не призводять до досить високої щільності пресувань.

Метод полягає в конденсації наночастинок в атмосфері розрідженого інертного газу, осадженні наночастинок на холодну поверхню циліндра, що обертається, зчеплення наночастинок з поверхні циліндра в колектор. Після відкачування інертного газу з камери у вакуумі проводиться попереднє (під тиском близько 1 ГПа) та остаточне (під тиском до 10 ГПа) пресування нанокристалічного порошку. Такий метод отримання щільних тривимірних наноматеріалів (3D) називається методом Гляйтера. На установках отримують пластинки діаметром від 5 мм до 15 мм і завтовшки від 0,2 мм до 3,0 мм із щільністю від 70 % до 90 % від теоретичної щільності відповідного матеріалу.

Зокрема, для нанокристалічних металів щільність сягає 97 %, а нанокераміки — до 85 %. Отримані цим способом компактні наноматеріали залежно від умов випаровування та конденсації

складаються з частинок із середнім розміром  $D$  від 1 нм до 100 нм. Виключення контакту з навколишнім середовищем під час отримання нанопорошку при його пресуванні дозволяє уникнути забруднення компактних зразків нанокристалічних матеріалів, що дуже важливо при вивченні наностану металів і сплавів.

Пористість нанокераміки, отриманої компактуванням порошків, першою чергою обумовлена порами, розташованими у потрійних стиках кристалітів і на межах зерен. Зменшення дисперсності порошків супроводжується помітним зниженням їх ущільнення при пресуванні з однаковим значенням тиску. Рівномірний розподіл пористості досягається пресуванням за такої підвищеної температури, яка ще не призводить до інтенсивної рекристалізації. Наприклад, звичайне спікання високодисперсного порошку оксиду цирконію розміром частинок від 40 нм до 60 нм при 1370 К протягом 10 с дозволяє досягти відносної щільності 72 % при середній величині зерна, гаряче пресування за цієї ж температури та тиску 1,6 ГПа дозволяє отримати спечений матеріал з відносною щільністю 87 % і середнім розміром зерна 130 нм.

Зниження температури спікання до 1320 К та збільшення тривалості спікання до 5 год дало можливість отримати компактний оксид цирконію  $ZrO_2$  з відносною щільністю понад 99 % та середнім розміром зерна 85 нм. Дослідження показали, що найщільніші (з відносною щільністю 98 %) зразки нітриду титану виходять спіканням зразків, спресованих з найбільш дрібних нанопорошків ( $D$  може варіюватися від 8 нм до 25 нм) з мінімальною дисперсією розмірів зерен.

### 3.2.2 Магнітно-імпульсний метод компактування

Для компактування нанопорошків досить ефективним є *магнітно-імпульсний метод*. Метод заснований на концентруванні силової дії

магнітного поля потужних імпульсних струмів, що дозволяє відносно просто керувати параметрами хвилі стиснення, екологічно чистий і значно безпечніший за динамічні методи, що використовують вибухові речовини. Метод дозволяє генерувати імпульсні хвилі стиснення з максимальною амплітудою до 5 ГПа та тривалістю в декілька мікросекунд.

На відміну від стаціонарних методів пресування, імпульсні хвилі стиснення супроводжуються інтенсивним розігрівом порошку за рахунок швидкого виділення енергії при терті частинок у процесі упаковки. Якщо розмір часток досить малий ( $D \leq 0,3$  мкм), то час їх прогріву дифузією тепла з поверхні виявляється помітно меншим за характерну тривалість імпульсних хвиль стиснення (від 1 мкс до 10 мкс). При однаковому значенні тиску пресування магнітно-імпульсний метод у деяких випадках дозволяє отримувати щільніші компактні зразки, ніж стаціонарне пресування.

В основі цього методу лежить взаємодія імпульсного магнітного поля індуктора з магнітним полем вихрових струмів, наведених в електропровідному елементі, що ущільнює порошок. Як такі елементи використовуються контейнери з матеріалів, що добре проводять електричний струм (мідь, алюміній), або електропровідні плити – пуансони.

*Метод магнітно-імпульсного пресування (МІП)* характеризується м'якими імпульсними хвилями стиснення в порошках з амплітудою до 2 ГПа (при багаторазовому використанні преса і тривалістю в діапазоні від 10 мкс до 500 мкс. Є можливість генерувати і вищі імпульсні тиски, близько 10 ГПа, але при одноразовому використанні преса.

М'які імпульсні хвилі стиснення виявляються досить ефективним інструментом для ущільнення порошоків з розміром частинок меншим за 100 нм.

При імпульсному стисканні нанопорошків вдало поєднуються одночасні дії наступних істотних факторів:

- високий імпульсний тиск сприяє силовому ущільненню наночастинок;

- вплив значного механічного імпульсу частинок виявляється у значному зниженні ролі потенційної міжчасткової взаємодії, що перешкоджає взаємному переміщенню наночастинок, що можна розглядати як підвищення рухливості частинок, а на макрорівні – як зниження внутрішнього тертя. Це дозволяє отримувати пресування з нанопорошків з більш високою щільністю. При чому роль даного ефекту посилюється при зменшенні середнього розміру частинок у порошок;

- за рахунок швидкоплинності імпульсного пресування у низці випадків вдається зберігати метастабільні структурно-фазові стани порошоків, переважні для об'ємного наноматеріалу, що формується.

В установках МІП реалізовано пресування з використанням плоских і радіально східних хвиль стиснення. На рисунку 3.1 представлено схему плоского (одновісного) магнітно-імпульсного преса, який містить плоский спіральний індуктор і розташований поруч механічний концентратор (масивна провідна плита), що відокремлюється від індуктора тонким ізолюючим зазором.



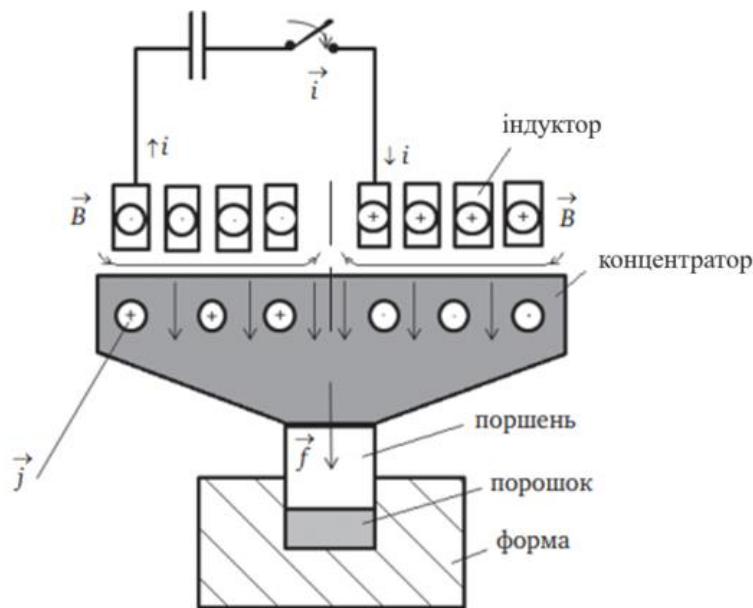


Рисунок 3.1 – Схема пристрою для одновісного магнітно-імпульсного пресування

Індуктор та концентратор разом становлять асиметричну індукторну систему. При пропусканні розрядного струму  $i$  накопичувача через індуктор у зазорі між ним і концентратором створюється імпульсне магнітне поле  $B$ , яке індукує струм щільністю  $j$  у провідній поверхні концентратора. Результуюча імпульсна сила  $f$ , що виштовхує концентратор з області магнітного поля, є результатом взаємодії індукovanого струму  $j$  і магнітного поля. Концентратор, акумулюючи механічний імпульс, приводить у рух пуансон, що стискає порошок у матриці.

Деякі характеристики одноосьового магнітно-імпульсного пресу:

- амплітуда імпульсної сили до 900 кН;
- тривалість імпульсної сили від 200 мкс до 500 мкс;
- амплітуда магнітного поля індуктора до 15 Тл;
- діаметр пресувань з нанопорошків до 40 мм;
- висота пресувань менша за діаметр;
- ступінь вакууму до 1 Па.

Для отримання довгомірних заготовок з нанопорошків у формі труб та стрижнів розроблено спеціальний магнітно-імпульсний прес. У цьому методі порошок поміщається в трубчасту електропровідну оболонку.

Магнітно-імпульсний метод застосовується для пресування кристалічних нанокристалів порошоків  $Al_2O_3$  і  $TiN$ . Результати вимірювань густини показали, що підвищення температури пресування до 900 К ефективніше, ніж збільшення тиску при холодному пресуванні. При імпульсному тиску 4,1 ГПа та температурі 870 К вдалося отримати компактні зразки нанокристалічного нітриду титану за розміром зерен близько 80 нм і щільністю близько 83 % від теоретичного значення. Зниження температури пресування до 720 К супроводжується зниженням щільності до 81 %.

У спеціальному експерименті було проведено порівняльне вивчення ущільнення ультрадисперсного порошку  $TiN$  магнітно-імпульсним пресуванням, пресуванням під високим тиском та звичайним пресуванням. Середній розмір частинок вихідного порошку становив 70 нм та 80 нм. Зі зменшенням розміру частинок ступінь ущільнення зразків знижується. Збільшення тиску пресування супроводжується зростанням відносної густини. Зростання щільності уповільнюється при тиску вище 4 ГПа, причому навіть при тиску до 7 ГПа щільність не перевищує 85 %. Зазначено, що холодне пресування різними способами дає дуже близькі результати при тиску понад 1 ГПа. При тиску 1 ГПа щільність зразків, отриманих магнітно-імпульсним пресуванням, виявилася дещо нижчою за щільність зразків, отриманих при статичному тиску. Для отримання з нанопорошків газощільних керамічних труб із зовнішнім діаметром до 15 мм і довжиною до 100 мм застосовується радіальне магнітно-імпульсне пресування, описане раніше. Порошок поміщають у циліндричний зазор між міцним металевим стрижнем та зовнішньою циліндричною мідною оболонкою. Пресування здійснюється за рахунок радіального стиснення зовнішньої оболонки імпульсним струмом, імпульсний тиск, що розвивається, може досягати 2 ГПа. Як вихідний матеріал використовували нанопорошки  $Al_2O_3$  та  $Y_2O_3-ZrO_2$  із середнім розміром частинок від 10 нм до 30 нм. У результаті їхнього радіального магнітно-імпульсного пресування вдалося отримати труби з відотною щільністю кераміки більше 95 %.

Керамічні нанопорошки можна компактувати за допомогою *сухого холодного ультразвукового пресування*. Вплив при пресуванні порошку

ультразвуку з потужністю у кілька кіловат зменшує міжчасткове тертя і тертя порошку стінки прес-форми, руйнує агломерати і великі частинки, підвищує поверхневу активність частинок порошку і рівномірність їх розподілу за обсягом. Це призводить до підвищення щільності спресованого виробу, прискорення дифузійних процесів, обмеження зростання зерен при подальшому спіканні і збереження наноструктури. Наприклад, у результаті ультразвукового пресування нанопорошку  $ZrO_2$ , стабілізованого оксидом  $Yl_2O_3$ , і подальшого спікання зразків на повітрі за температури 1 923 К вдалося отримати кераміку з відносною щільністю близько 90 %. Середній розмір частинок у вихідному нанопорошку був близько 50 нм.

Для нанотехнологій цікавим є метод спікання керамічних наноматеріалів за допомогою *надвисокочастотного (НВЧ) випромінювання*. Цей метод заснований на надвисокочастотному нагріванні спеченого зразка. Нагрів здійснюється випромінюванням міліметрового діапазону (діапазон частот від 24 ГГц до 84 ГГц) у технологічному гіротронному комплексі потужністю у кілька кіловат.

Об'ємне поглинання надвисокочастотної енергії обумовлює одночасне рівномірне нагрівання всього зразка, оскільки швидкість нагріву не обмежена теплопровідністю, як у традиційних методах спікання. Це дозволяє отримувати спечену кераміку із однорідною мікроструктурою. Наприклад, компактні зразки  $Al_2O_3$  були отримані холодним ізостатичним та магнітно-імпульсним пресуванням нанопорошку із середнім розміром частинок 26 нм. Відносна щільність спресованих зразків становила 52 % і 70 % відповідно. У результаті мікрохвильового спікання з максимальною температурою 1 570 К і 1 770 К вдалося отримати зразки  $Al_2O_3$  щільністю 99 % і середнім розміром кристалітів близько 80 нм.

Традиційні методи спікання не завжди дозволяють створити міцне з'єднання різних керамічних матеріалів. Наприклад, звичайними методами не можна отримати механічно міцне поєднання  $ZrO_2$  і  $Al_2O_3$ , що необхідно при створенні пристроїв типу термобар'єрів. Застосування нанокристалічних матеріалів та використання мікрохвильового спікання дозволяють вирішити це завдання. Поєднання  $ZrO_2$  і  $Al_2O_3$  досягається завдяки використанню спеченого прошарку з нанорозмірної композитної кераміки 60 об. %  $ZrO_2$  + 40 об. %  $Al_2O_3$  із середнім розміром зерен 100 нм. Відносна щільність прошарку становить 96–98 % від теоретичної щільності. Короткочасне мікрохвильове нагрівання суміші

«ZrO<sub>2</sub>/прошарок/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» до 1 700 К забезпечує високоміцне поєднання оксидів ZrO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Контрольні запитання

1. Дати визначення терміну «наноматеріали».
2. Охарактеризувати типи нанокристалічних матеріалів за розмірністю.
3. У чому відмінність властивостей субмікросталічних матеріалів і наноматеріалів?
4. Навести методи синтезу наночастинок та нанопорошків.
5. Охарактеризувати метод конденсації пари та газофазний синтез при одержанні наночастинок та нанопорошків.
6. Навести закономірності утворення наночастинок методом випаровування та конденсації.
7. У чому полягає сутність методу плазмохімічного синтезу нанопорошків.
8. Навести основні переваги та недоліки плазмотронів.
9. Описати метод осадження з колоїдних розчинів. Навести переваги та недоліки методу при одержанні нанопорошків.
10. Визначити перспективність застосування піролізу при одержанні наночастинок та нанопорошків.
11. Визначити основні методи компактування нанопорошків.
12. У чому суть та які переваги та недоліки методу ізостатичного пресування.
13. Охарактеризувати методи активації нанопорошків для отримання низької пористості виробів за більш низьких температур спікання при застосуванні методу інтенсивної пластичної деформації.
14. У чому переваги швидкого ненаправленого компактування?
15. Охарактеризувати метод високотемпературної газової екструзії.
16. У чому суть методу ежекційного лиття?
17. Охарактеризувати фізичну причину незадовільного пресування нанопорошків та яким чином вирішують цю проблему.
18. Пояснити ефективність застосування методу Гляйтера при одержанні наноматеріалів.
19. Обґрунтуйте ефективність застосування магнітно-імпульсного методу компактування нанопорошків. Наведіть приклади.

20. Навести схему пристрою для одновісного магнітно-імпульсного пресування та принцип його роботи.
21. У чому сутність механохімічних реакцій?
22. Проаналізувати найважливіші стадії реакцій у механохімії.
23. Навести приклади механохімічного синтезу наночастинок та нанопорошків.
24. Як впливають на реакційну здатність компонентів реакції механічні напруження?
25. Навести основні галузі застосування та основні види нанокераміки.
26. Навести основні види нанокераміки.
27. Які методи застосовують для запобігання росту зерна при спіканні?
28. Обґрунтувати ефективність застосування ультразвукового пресування нанопорошків.
29. Охарактеризувати основні стадії синтезу нанокераміки на основі діоксиду цирконію методом спільного осадження гідроксидів з їх подальшою кріохімічною обробкою.
30. Навести схему установки для осадження гідроксидів у системі  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ .
31. Визначити важливість кріокристалізації при одержанні нанокераміки на основі діоксиду цирконію.
32. Сформулювати переваги технології синтезу нанодисперсних порошків  $t-ZrO_2$  спільного осадження гідроксидів з їх подальшою кріохімічною обробкою.
33. Охарактеризувати фізико-механічні властивості нанокераміки з  $t-ZrO_2$ .
34. Визначити перспективність застосування нанокераміки на основі діоксиду цирконію як функціонального матеріалу.
35. Навести особливості перебігу дезінтеграції у твердому тілі.
36. Які процеси відбуваються при деформації твердих тіл?
37. Проаналізувати поверхневу теорію дезінтерації П. Рітінгера.
38. Проаналізувати б'ємну теорію дезінтеграції В. Л. Кирпичева і Ф. Кіка.
39. У чому полягають переваги механічного високоенергетичного розмелу?

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Берзіна С. В. Екологічна сертифікація та маркування : методичний довідник / С. В. Берзіна, Д. Ю. Капотя, Г. С. Бузан. – Київ : Вид-во Інституту екологічного управління та збалансованого природокористування, 2017. – 114 с.
2. Власенко А. М. Матеріалознавство та технологія металів : підручник для здобувачів професійної (професійно-технічної) освіти / А. М. Власенко. – Київ : Літера ЛТД, 2019. – 224 с.
3. Заячук Д. М. Нанотехнологія і наноструктури : навч. посіб. / Д. М. Заячук. – Львів : Львівська політехніка, 2009. – 590 с.
4. 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.
5. Rutile nanorods: synthesis, structure and electrochemical properties / V. O. Kotsyubynsky, I. F. Myronyuk, V. L. Chelyayadyn, V. V. Moklyak // Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. – 2014. – Vol. 1. – No. 1. – P. 27–32.
6. 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.
7. Наноматеріали, нанопокриття, нанотехнології : навч. посіб. / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк [та ін.]. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – 209 с.
8. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали / С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огієнко, О. В. Решетняк. – Київ : Наукова думка, 2008. – 424 с.

*Електронне навчальне видання*

**САВВОВА** Оксана Вікторівна  
**ВОРОНОВ** Геннадій Костянтинович

## **ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО І НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

### **КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*(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»)*

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *М. О. Гаман*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2023, поз. 79Л

---

Підп. до друку 07.02.2024. Формат 60 × 84/16.  
Ум. друк. арк. 4,1.

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.