

# NANOMATERIALY INŻYNIERSKIE KONSTRUKCYJNE I FUNKCYJNALNE

Redakcja naukowa

Krzysztof  
Kurzydłowski

Małgorzata  
Lewandowska

WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN

NANOMATERIALY  
INŻYNIERSKIE  
KONSTRUKCYJNE I FUNKCYJNALNE

## AUTORZY

**Mariusz Andrzejczuk** rozdział 7

**Anna Boczkowska** rozdział 7

**Halina Garbacz** rozdział 8

**Katarzyna Konopka** rozdział 11

**Krzysztof Kurzydłowski** rozdziały 1, 13

**Małgorzata Lewandowska** rozdziały 2, 4.1, 5, 12

**Hubert Matysiak** rozdział 6

**Zbigniew Pakieła** rozdział 3

**Krzysztof Roźniatowski** rozdział 4.2

**Leszek Stobiński** rozdział 10

**Wojciech Świąszkowski** rozdział 9

**Tomasz Wejrzanowski** rozdział 4.3

# NANOMATERIAŁY INŻYNIERSKIE KONSTRUKCYJNE I FUNKCJONALNE

Redakcja naukowa

Krzysztof Kurzydłowski

Małgorzata Lewandowska



WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN  
WARSZAWA 2010

Projekt okładki i stron tytułowych **Maryna Wiśniewska**

Ilustracje na okładce

Zdjęcie dolne: kompozyt wielościennych nanorurek węglowych w osnowie epoksydowej, wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi 5500. Fot. Anna Boczkowska.

Zdjęcie górne: struktura nanokrystalicznego stopu Al-Si, wykonane za pomocą skaningowego transmisyjnego mikroskopu elektronowego Hitachi HD-2700. Fot. Mariusz Andrzejczuk.

Redaktor inicjujący **Agnieszka Grabarczyk**

Copyright © by Wydawnictwo Naukowe PWN SA  
Warszawa 2010

ISBN 978-83-01-16418-8

Wydawnictwo Naukowe PWN SA  
02-676 Warszawa, ul. Postępu 18  
tel. 22 69 54 321; faks 22 69 54 288  
e-mail: [pwn@pwn.com.pl](mailto:pwn@pwn.com.pl); [www.pwn.pl](http://www.pwn.pl)

# Spis treści

|   |    |
|---|----|
| <b>Przedmowa</b> .....  | IX |
| <b>1. Wprowadzenie</b> .....  | 1  |
| 1.1. Nanomateriały – definicje, podstawowe pojęcia i przykłady .....  | 1  |
| 1.2. Materiały we współczesnej technice .....                         | 5  |
| 1.3. Klasyfikacja materiałów inżynierskich .....                      | 12 |
| 1.4. Budowa materiałów inżynierskich .....                            | 14 |
| 1.4.1. Elementy mikrostruktury materiałów .....                       | 17 |
| 1.4.2. Hierarchiczność struktury materiałów .....                     | 24 |
| Literatura .....  | 26 |
| <b>2. Struktura i właściwości materiałów inżynierskich</b> .....      | 27 |
| 2.1. Metale .....   | 28 |
| 2.2. Ceramiki .....   | 38 |
| 2.3. Polimery .....   | 42 |
| 2.4. Kompozyty .....  | 45 |
| Literatura .....  | 49 |
| <b>3. Struktura i właściwości nanomateriałów</b> .....                | 51 |
| 3.1. Podstawowe zjawiska wykorzystywane w nanomateriałach .....       | 52 |
| 3.2. Wpływ skali wymiarowej .....                                     | 53 |
| 3.2.1. Zależność Halla–Petcha .....                                   | 53 |
| 3.2.2. Charakterystyczne wymiary i odległości w mikrostrukturze ..... | 56 |
| 3.2.3. Gradient odkształcenia .....                                   | 56 |
| 3.3. Wpływ powierzchni granicznych .....                              | 57 |
| 3.3.1. Poślizg po granicach ziaren .....                              | 58 |
| 3.4. Właściwości mechaniczne .....                                    | 59 |
| 3.4.1. Moduł sprężystości i efekty niesprężyste .....                 | 60 |
| 3.4.2. Ciągliwość .....   | 60 |
| 3.4.3. Naprężenie uplastyczniające i wytrzymałość .....               | 63 |
| 3.4.4. Wytrzymałość teoretyczna .....                                 | 63 |
| 3.4.5. Granica plastyczności .....                                    | 65 |
| 3.4.6. Wytrzymałość na rozciąganie .....                              | 66 |
| 3.4.7. Twardość .....   | 67 |
| 3.4.8. Odporność na pękanie .....                                     | 68 |
| 3.4.9. Wytrzymałość zmęczeniowa .....                                 | 72 |
| 3.4.10. Zużycie ściernie .....  | 73 |

|  |            |
|--|------------|
| 3.5. Właściwości cieplne .....   | 74         |
| 3.6. Właściwości chemiczne i biologiczne .....                               | 74         |
| Literatura .....   | 75         |
| <b>4. Charakteryzowanie i modelowanie nanomateriałów .....</b>               | <b>78</b>  |
| 4.1. Metody obrazowania struktury nanomateriałów .....                       | 79         |
| 4.1.1. Mikroskopia elektronowa .....   | 79         |
| 4.1.2. Mikroskopia sond skanujących .....                                    | 87         |
| 4.1.3. Metody rentgenowskie .....  | 88         |
| 4.1.4. Techniki tomograficzne .....  | 91         |
| 4.2. Opis ilościowy struktury .....  | 92         |
| 4.2.1. Analiza liczby obiektów .....   | 94         |
| 4.2.2. Analiza wielkości (rozmiaru) obiektów .....                           | 95         |
| 4.2.3. Analiza udziału objętościowego obiektów .....                         | 96         |
| 4.2.4. Analiza kształtu obiektów .....                                       | 97         |
| 4.2.5. Analiza sposobu rozmieszczenia obiektów .....                         | 98         |
| 4.3. Modelowanie właściwości i procesów zachodzących w nanomateriałach ..... | 99         |
| 4.3.1. Metody obliczeniowe .....   | 100        |
| 4.3.2. Przykład modelowania właściwości granic ziaren .....                  | 105        |
| 4.3.3. Przykład modelowania właściwości mechanicznych .....                  | 113        |
| 4.3.4. Modelowanie stabilności termicznej .....                              | 119        |
| Literatura .....   | 125        |
| <b>5. Nanometale .....</b>   | <b>130</b> |
| 5.1. Metody wytwarzania .....  | 131        |
| 5.1.1. Osadzanie z fazy gazowej lub ciekłej .....                            | 132        |
| 5.1.2. Szybkie chłodzenie i nanokrystalizacja z fazy amorficznej .....       | 133        |
| 5.1.3. Konsolidacja nanoproszków .....                                       | 134        |
| 5.1.4. Metody dużego odkształcenia plastycznego .....                        | 135        |
| 5.2. Właściwości nanometali .....  | 143        |
| 5.3. Przykłady zastosowań nanometali .....                                   | 151        |
| Literatura .....   | 154        |
| <b>6. Nanoproszki i nanospieki ceramiczne .....</b>                          | <b>157</b> |
| 6.1. Charakterystyczne właściwości nanoproszków .....                        | 158        |
| 6.1.1. Powierzchnia właściwa .....   | 158        |
| 6.1.2. Aglomeracja nanocząstek .....   | 160        |
| 6.1.3. Właściwości magnetyczne .....   | 163        |
| 6.2. Metody wytwarzania nanoproszków .....                                   | 164        |
| 6.2.1. Metody osadzania z fazy gazowej .....                                 | 164        |
| 6.2.2. Metody osadzania z fazy ciekłej .....                                 | 165        |
| 6.2.3. Metody rozdrabniania .....  | 168        |
| 6.3. Eksperymentalne metody pomiaru wielkości nanocząstek .....              | 170        |
| 6.3.1. Metody pośrednie .....  | 170        |
| 6.3.2. Metody bezpośrednie .....   | 172        |
| 6.3.3. Parametry charakteryzujące populację nanocząstek .....                | 173        |
| 6.4. Formowanie i spiekanie nanoproszków .....                               | 176        |
| 6.4.1. Zagęszczanie .....  | 177        |
| 6.4.2. Spiekanie .....   | 178        |
| 6.4.3. Badania skonsolidowanych proszków .....                               | 181        |
| Literatura .....   | 184        |

|  |     |
|--|-----|
| <b>7. Nanokompozyty</b> .....                                  | 186 |
| 7.1. Podstawowe pojęcia .....                                  | 186 |
| 7.2. Metody wytwarzania .....                                  | 194 |
| 7.2.1. Nanokompozyty ceramiczne i metaliczne .....             | 194 |
| 7.2.2. Nanokompozyty polimerowe .....                          | 201 |
| 7.3. Wpływ nanonapełniacza na właściwości nanokompozytów ..... | 205 |
| 7.4. Przykłady zastosowań .....                                | 213 |
| Literatura .....   | 218 |
| <b>8. Nanowarstwy powierzchniowe</b> .....                     | 220 |
| 8.1. Metody otrzymywania .....                                 | 223 |
| 8.1.1. Wytwarzanie pasywnych warstw tlenkowych .....           | 223 |
| 8.1.2. Metody osadzania z fazy gazowej .....                   | 224 |
| 8.1.3. Osadzanie elektrolityczne .....                         | 227 |
| 8.1.4. Metody mechaniczne .....                                | 228 |
| 8.2. Metody charakteryzowania .....                            | 230 |
| 8.2.1. Badania spektroskopowe .....                            | 230 |
| 8.2.2. Badania mikrostruktury .....                            | 234 |
| 8.2.3. Pomiary właściwości mechanicznych .....                 | 239 |
| 8.3. Przykłady .....   | 243 |
| 8.3.1. Nanowarstwy tlenkowe na metalach .....                  | 243 |
| 8.3.2. Powłoki PVD na bazie azotków metali .....               | 247 |
| Literatura .....   | 253 |
| <b>9. Nanowłókna</b> .....                                     | 256 |
| 9.1. Wprowadzenie – nanowłókna polimerowe .....                | 256 |
| 9.2. Metody wytwarzania nanowłókien .....                      | 257 |
| 9.2.1. Ciągnięcie nanowłókien .....                            | 258 |
| 9.2.2. Synteza według szablonu .....                           | 259 |
| 9.2.3. Rozdzielanie faz .....                                  | 259 |
| 9.2.4. Samoorganizacja molekularna .....                       | 259 |
| 9.2.5. Elektroprzędzenie nanowłókien .....                     | 260 |
| 9.3. Proces elektroprzędzenia z roztworu .....                 | 260 |
| 9.3.1. Parametry roztworu polimerowego .....                   | 261 |
| 9.3.2. Wpływ warunków procesu .....                            | 264 |
| 9.3.3. Wpływ parametrów otoczenia na proces .....              | 266 |
| 9.4. Elektroprzędzenie ze stopionego polimeru .....            | 267 |
| 9.5. Wytwarzanie nanowłókien o różnej morfologii .....         | 267 |
| 9.5.1. Nanowłókna porowate .....                               | 268 |
| 9.5.2. Nanowłókna płaskie lub wstążkowe .....                  | 268 |
| 9.5.3. Nanowłókna rozgałęzione .....                           | 269 |
| 9.5.4. Nanowłókna wydrążone .....                              | 270 |
| 9.5.5. Nanowłókna o różnej kompozycji .....                    | 271 |
| 9.5.6. Nanowłókna ukierunkowane .....                          | 271 |
| 9.6. Charakteryzacja właściwości nanowłókien .....             | 272 |
| 9.6.1. Morfologia nanowłókien .....                            | 272 |
| 9.6.2. Właściwości mechaniczne nanowłókien .....               | 275 |
| 9.7. Zastosowanie nanowłókien w medycynie .....                | 277 |
| 9.7.1. Inżynieria tkankowa .....                               | 277 |
| 9.7.2. Uwalnianie leków .....                                  | 282 |



|  |            |
|--|------------|
| 9.7.3. Materiały opatrunkowe .....   | 283        |
| Literatura .....   | 284        |
| <b>10. Nanostruktury węglowe .....</b>                                     | <b>288</b> |
| 10.1. Nanorurki węglowe .....  | 291        |
| 10.1.1. Struktura nanorurek węglowych .....                                | 291        |
| 10.1.2. Struktura elektronowa nanorurek węglowych .....                    | 293        |
| 10.1.3. Wytwarzanie nanorurek węglowych .....                              | 294        |
| 10.1.4. Oczyszczanie i funkcjonalizacja nanorurek węglowych .....          | 299        |
| 10.1.5. Rozpuszczalność nanorurek węglowych .....                          | 303        |
| 10.1.6. Dyspersja nanorurek węglowych .....                                | 304        |
| 10.1.7. Właściwości nanorurek węglowych – podsumowanie .....               | 306        |
| 10.1.8. Zastosowania nanorurek węglowych .....                             | 307        |
| 10.2. Nanorurki innych pierwiastków .....                                  | 307        |
| 10.3. Galeria obrazów TEM przedstawiających nanorurki węglowe .....        | 308        |
| Literatura .....   | 313        |
| <b>11. Nanomateriały inspirowane obserwacjami przyrody .....</b>           | <b>314</b> |
| 11.1. Nanomateriały w przyrodzie .....                                     | 314        |
| 11.2. Przykład okrzemków jako gotowych wzorców .....                       | 317        |
| 11.3. Inżynieria biomimetyczna nanomateriałów .....                        | 321        |
| Literatura .....   | 326        |
| <b>12. Zrównoważony rozwój nanomateriałów inżynierskich .....</b>          | <b>328</b> |
| 12.1. Toksyczność nanomateriałów .....                                     | 328        |
| 12.2. Zagrożenia dla człowieka i środowiska .....                          | 331        |
| 12.3. Bezpieczeństwo pracy z nanomateriałami .....                         | 334        |
| Literatura .....   | 336        |
| <b>13. Perspektywy nanorewolucji materiałów inżynierskich .....</b>        | <b>338</b> |
| 13.1. Odkrywanie skali nanometrycznej w materiałach konwencjonalnych ..... | 338        |
| 13.2. Nanomodyfikacja .....  | 341        |
| 13.3. Nanomateriały do wytwarzania mikroelementów .....                    | 342        |
| 13.4. Prognozy rozwoju rynku nanomateriałów .....                          | 344        |
| 13.4.1. Przykłady zastosowań nanomateriałów .....                          | 345        |
| <b>Skorowidz .....</b>   | <b>351</b> |

# Przedmowa

Oddajemy do rąk Czytelników książkę poświęconą nanomateriałom – nowej grupie materiałów inżynierskich, które swoje niezwykle właściwości zawdzięczają strukturze ukształtowanej w skali nanometrycznej. Inspiracją do jej napisania stał się z jednej strony światowy rozwój nanotechnologii, której osiągnięcia są wykorzystywane w inżynierii materiałowej, z drugiej zaś doświadczenia badawcze autorów, którzy od kilku lat zajmują się projektowaniem nanomateriałów.

Nanomateriały charakteryzują się szczególnymi właściwościami, w tym nieosiągalną wcześniej wytrzymałością, ale także wyjątkowymi właściwościami cieplnymi, elektrycznymi, chemicznymi i biologicznymi. We współczesnej technice, której rozwój jest w dużym stopniu uzależniony od dostępności nowych materiałów, podejście nanostrukturalne staje się wyznacznikiem postępu oraz innowacji. Stąd zrodził się pomysł podręcznika, który według najlepszej wiedzy autorów jest pierwszym tak kompleksowym opracowaniem napisanym oryginalnie w języku polskim.

Przedstawiony podręcznik został napisany przede wszystkim z myślą o studentach uczelni technicznych, zwłaszcza tych kierunków kształcenia, w których dziełem pracy inżyniera jest konstrukcja realna. Jednocześnie należy podkreślić, że stosunkowo marginalnie potraktowano w niej właściwości optoelektroniczne nanomateriałów, ze względu na mniejsze doświadczenia autorów tym zakresie. Podręcznik może być pomocą dydaktyczną przede wszystkim dla studentów wydziałów inżynierii materiałowej, wydziałów mechanicznych, ale także budowlanych i elektrycznych. Autorzy mają nadzieję, że okaże się także użyteczna dla niektórych studentów fizyki, chemii i matematyki, dziedzin wnoszących stały wkład w rozwój nowych materiałów. Książka jest napisana w sposób pozwalający na lekturę jej fragmentów przez osoby nie mające formalnego wykształcenia „materiałowego”. Właśnie z myślą o nich tekst podręcznika uzupełniono licznymi ilustracjami (rysunki i fotografie).

Głównym celem dydaktycznym, jaki postawili sobie Autorzy książki, było dostarczenie podstawowych wiadomości o nowoczesnych materiałach stosowanych we współczesnej technice. Niezwykła mnogość dostępnych materiałów inżynierskich uniemożliwia dokładny opis każdego z nich. Mają one jednak wiele wspólnych cech budowy, czyli tak zwanej struktury, która ma decydujący wpływ na ich właściwości użytkowe. Pozwala to omawiać poszczególne materiały według pewnego klucza, w podziale na akceptowalną liczbę ich rodzajów, podobnie jak się to robi w biologii.

Kluczem zastosowanym w podręczniku przy omawianiu materiałów jest ich struktura. Autorzy postawili sobie za cel podanie wiadomości o strukturze materiałów inżynierskich, aby na tym tle omówić cechy strukturalne nanomateriałów. Umożliwi to Czytelnikom samodzielne studiowanie różnego typu materiałów o budowie mikro- i nanometrycznej. Aby to ułatwić, w podręczniku zawarto także podstawowe informacje o metodach badania struktury materiałów i modelowania ich właściwości. Duża liczba przykładów ma na celu

przekazanie także podstawowych informacji o nanomateriałach mających obecnie szczególne istotne znaczenie techniczne.

Treść książki podzielono na 13 rozdziałów. Pierwszy rozdział ma charakter wprowadzenia. Omówiono w nim najpierw definicje i podstawowe pojęcia, które zilustrowano przykładami. Następnie przedstawiono znaczenie materiałów we współczesnej technice ze szczególnym uwzględnieniem przykładów decydującej roli nowych materiałów w rozwoju różnych dziedzin, np. stopy aluminium w lotnictwie. Dalej pokazano klasyfikację materiałów oraz ich budowę w różnych skalach wymiarowych (od skali odległości międzyatomowych do skali wyrażanej w mikrometrach, a nawet milimetrach).

W drugim rozdziale omówiono szczegółowo strukturę materiałów inżynierskich i jej wpływ na ich właściwości. Punktem wyjścia był charakter wiązań międzyatomowych. Decyduje on o podziale współczesnych materiałów na metale, ceramiki i polimery. Odrębną grupę stanowią materiały kompozytowe, w których łączy się różne rodzaje materiałów w celu osiągnięcia nowych, lepszych właściwości. W rozdziale tym przedstawiono także krótko teorię właściwości materiałów kompozytowych. Dla każdej grupy materiałów omówiono charakterystyczne cechy ich struktury. Właściwości poszczególnych grup materiałów odniesione zostały do ich wiązań atomowych oraz struktury.

W trzecim rozdziale omówiono szczegółowo strukturę i właściwości nanomateriałów. W pierwszej części rozdziału przedstawiono wpływ skali wymiarowej na właściwości materiałów. Dotyczy to między innymi wpływu powierzchni granicznych, takich jak granice ziaren i granice międzyfazowe. W kontekście wpływu skali wymiarowej omówiono właściwości mechaniczne, cieplne, chemiczne i biologiczne nanomateriałów.

Rozdział czwarty poświęcono charakteryzowaniu i modelowaniu nanomateriałów. W pierwszej jego części przedstawiono nowoczesne metody obrazowania struktury, a zwłaszcza metody otrzymywania obrazów struktury w skali nanometrycznej. Możliwość obrazowania ma podstawowe znaczenie dla kontrolowania struktury w skali nanometrycznej i tym samym kształtowania właściwości nanomateriałów. W dalszej jego części omówiono metody ilościowego opisu struktury ze szczególnym uwzględnieniem specyfiki nanomateriałów. Na końcu przedstawiono zagadnienia związane z modelowaniem nanomateriałów.

W kolejnych rozdziałach (5–9) omówiono podstawowe grupy nanomateriałów, zarówno tych występujących w postaci litej (objętościowej) – nanometale, nanokompozyty i nanospieki ceramiczne, jak i nanowarstwy powierzchniowe i nanowłókna. Rozdziały te zredagowano w ten sposób, że zaczynają się od omówienia metod wytwarzania, następnie podany jest opis właściwości, a na końcu są przykłady zastosowań. Rozdział 10 poświęcono nanorurkom węglowym, które są sztandarowym przykładem nanoinżynierii materiałowej.

Książkę zamykają trzy rozdziały o charakterze ogólniejszym. Omówiono w nich kolejno zagadnienia nanomateriałów inspirowanych obserwacjami przyrody, zrównoważonego rozwoju nanomateriałów oraz perspektyw nanorewolucji materiałów inżynierskich. W rozdziale dotyczącym zrównoważonego rozwoju poruszono ważny problem toksyczności nanomateriałów i potencjalnie negatywnego wpływu nanomateriałów na środowisko, w tym na zdrowie człowieka. Omówiono w nim także krótko zagadnienia związane z bezpieczeństwem pracy z nanomateriałami. Rozdział dotyczący perspektyw rozwoju nanomateriałów poświęcony jest między innymi zagadnieniom „odkrywania” możliwości skali nanometrycznej w materiałach konwencjonalnych.

# Wprowadzenie

Przedmiotem niniejszego podręcznika jest nowa grupa materiałów inżynierskich, tzn. materiałów stosowanych przez inżynierów różnych profesji do realizacji ich konstrukcji, zwana nanomateriałami (przedrostek „nano” oznacza  $10^{-9}$  m – sposób na wyobrażenie sobie wielkości nanometra podano w dalszej części rozdziału). Grupa ta ukształtowała się w ostatnich latach dzięki postępom w nanotechnologiach. Termin nanomateriały oznacza materiały projektowane, wytwarzane lub kontrolowane w skali nanometrycznej. Materiały te charakteryzują się szczególnymi właściwościami – nieosiągalną wcześniej wytrzymałością, ale także wyjątkowymi właściwościami cieplnymi, elektrycznymi, chemicznymi i biologicznymi. We współczesnej technice, której rozwój w dużym stopniu zależy od dostępności nowych materiałów, podejście nanostrukturalne staje się wyznacznikiem postępu oraz innowacji. Zanim jednak przejdziemy do szczegółowego omówienia nanomateriałów inżynierskich, warto zacząć od ich zdefiniowania.

## 1.1. Nanomateriały – definicje, podstawowe pojęcia i przykłady

Jako **nanomateriały** (lub inaczej materiały o budowie nanometrycznej) traktujemy te materiały, których struktura została ukształtowana na poziomie elementów o wymiarach nieprzekraczających 100 nm. Taka definicja jest na tyle ogólna, że można ją interpretować. Nie tylko ze względu na przyjętą wartość 100 nm, ale także z powodu określenia „ukształtowana”. Z tego względu warto ją rozwinąć i podać kilka przykładów.

Zacznijmy od podanej wartości krytycznych rozmiarów – 100 nm. Jest to z całą pewnością wartość umowna, która symbolizuje rozmiary istotnie mniejsze od 1 mikrona. Tym samym, termin nanomateriał jest przeciwstawiony materiałom o budowie kształtowanej w skali mikrometrów, które są wykorzystywane w technice od kilkudziesięciu lat. Przykładami materiałów o strukturze kontrolowanej w skali mikrometrów są techniczne stopy metali, w tym stopy aluminium, miedzi i żelaza (włączając w to stale). Jakkolwiek dzisiaj możemy je potraktować jako stopy o budowie konwencjonalnej, warto sobie zdać sprawę z wysiłku włożonego przez naukowców i inżynierów w ich rozwój do obecnej postaci. Wypada przy tym zwrócić uwagę na to, że kontrolowanie budowy tych stopów na poziomie mikrometrów wymagało, między innymi, opracowania technik obrazowania ich struktury bazujących na mikroskopii elektronowej. Rozwój materiałów, których struktura jest

kontrolowana na poziomie poniżej 0,1  $\mu\text{m}$ , zwykle na poziomie 1–10 nm, oznacza przeskok o rząd, dwa na skali wielkości wymiarowych. Wymaga on nowych narzędzi badawczych do obrazowania struktury materiałów, w tym wysokorozdzielczych mikroskopów elektronowych oraz mikroskopów sił atomowych. Na większą skalę stał on się możliwy stosunkowo niedawno, właśnie dzięki upowszechnieniu urządzeń umożliwiających badanie struktury materiałów z rozdzielczością pozwalającą osiągać powiększenia do  $10^6$  razy. Tak więc, jakkolwiek granica 100 nm jest umowna, ma ona swoje uzasadnienie historyczne w kontekście rozwoju materiałów inżynierskich. Ma też często uzasadnienie fizyczne, bowiem wiele elementów struktury materiałów inżynierskich, poniżej tego wymiaru istotnie zmienia swoje właściwości. I tak na przykład, submikronowe kryształki metali stawiają znacznie większy opór przy próbie odkształcenia plastycznego niż ich mikrometryczne odpowiedniki.

Stosując w tym podręczniku podaną wyżej definicję, należy jednocześnie zastrzec, że używa się także innych. W szczególności, przyjmuje się czasami, że istnieje krytyczna, fizyczna wielkość elementów struktury, po przekroczeniu której następuje skokowa zmiana właściwości. Tego typu krytyczna wielkość może wynikać, między innymi, z wielkości domen magnetycznych w danym materiale lub z odniesienia wielkości elementów struktury do wymiarów, przy których występują efekty kwantowe. Definicje te nie są ani lepsze, ani gorsze. Są raczej bardziej szczegółowe. Podchodząc do rzeczy pragmatycznie, należy przyjąć, że jeśli w odniesieniu do danego materiału istnieją przesłanki do przyjęcia innej wartości granicznej, mniejszej od 100 nm, to wartość taka powinna być przyjęta. Jeśli takich przesłanek nie ma, można pozostać przy tej wielkości elementów struktury.

Po komentarzu dotyczącym granicy 100 nm, warto wyjaśnić znaczenie terminu „kształtowanie struktury” w tej skali wymiarowej. Ma on w kontekście definicji nanomateriałów podstawowe znaczenie, a to z tego powodu, że każdy materiał inżynierski może być obecnie badany z dokładnością pozwalającą rozpoznać elementy struktury o wielkości poniżej 100 nm. Nie oznacza to jednak, że każdy materiał konstrukcyjny jest nanomateriałem (choć być może w przyszłości tak będzie). Istnieje bowiem zasadnicza różnica między możliwością obserwowania tak subtelnej budowy materiałów a możliwością nadawania jej w tej skali wymiarowej wymaganych cech. I tak na przykład, prawie każda substancja po sproszkowaniu zawiera oprócz drobin mikrometrycznych (a nawet większych) pewną ilość drobin o wymiarach poniżej 100 nm. Nie oznacza to jednak automatycznie, że mamy do czynienia z nanoprozkiem. Tego typu proszek uzyskamy dopiero wtedy, gdy poprowadzimy proces rozdrabniania w sposób pozwalający na uzyskanie proszku o założonym udziale nanodrobin. Podobnie w przypadku polikryształów metali pojedyncze nanoziarenka nie kwalifikują stopu do uznania za nanometaliczny. Dopiero rozdrobnienie ziaren do poziomu poniżej 100 nm pozwala uzyskać metale o budowie nanometrycznej.

Przyjęta definicja daje także dużą elastyczność w zakresie wskazania elementu struktury, którego rozmiar jest podstawą do zakwalifikowania materiału do nanomateriałów. Mogą to być, po pierwsze, nanocząstki i nanoziarna, ale także nanowarstwy i nanowłókna. Z tą jednak różnicą, że w przypadku nanocząstek i nanoziaren mówimy o nanomateriałach trójwymiarowych, natomiast nanowarstwy i nanowłókna są charakterystyczne dla nanomateriałów, odpowiednio, dwu- i jednowymiarowych.

## Przykłady nanomateriałów inżynierskich

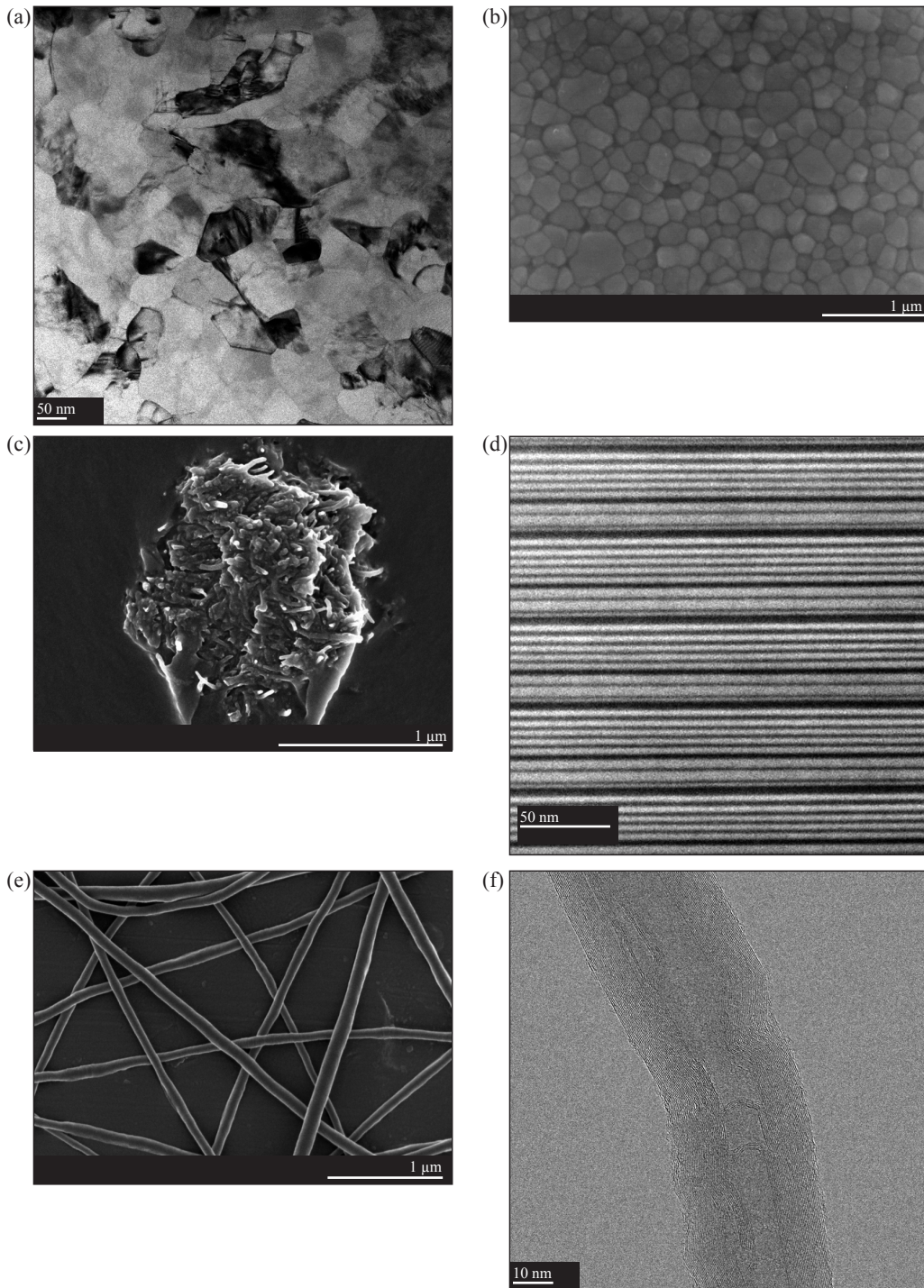
Galerię przykładów współcześnie dostępnych nanomateriałów inżynierskich rozpoczniemy od **nanometali** i **nanoceramik**. Przykłady struktur tego typu materiałów są przedstawione na rysunku 1.1. Nanometale można otrzymać między innymi przez bardzo intensywne odkształcenie plastyczne (rozd. 5). Nanopolikrystaliczne agregaty metali można także otrzymać z proszków, choć jest to, jak na razie, dużo trudniejsze. Jest to niemal jedyna ścieżka technologiczna w przypadku ceramik, które praktycznie nie odkształcają się plastycznie (rozd. 6). Nanometale i nanoceramiki mają zasadniczo inne właściwości, a zwłaszcza lepsze właściwości mechaniczne niż ich konwencjonalne odpowiedniki, (co jest wyjaśnione w rozdziale 3). Dzięki temu są często wykorzystywane do „odchudzenia wymiarowego” (zmniejszenia masy konstrukcji, bowiem większa wytrzymałość materiału pozwala wykonywać z niego mniejsze elementy) i zwiększenia żywotności wielu konstrukcji inżynierskich. Stosowane w inżynierii biomedycznej umożliwiają zmniejszenie różnego typu metalicznych wzmocnień i mocowań wkręcanych w kości pacjentów.

Szeroko stosowaną grupą nanomateriałów są **nanokompozyty** (rys. 1.1), szczególnie o osnowie polimerowej, które można otrzymać, dodając nanoproszki do polimerów w postaci ciekłej. Jakkolwiek brzmi to dość prosto, prawie jak opis słodzenia kawy lub herbaty, w istocie jest dość skomplikowane, jak prawie wszystko, co dotyczy nanomateriałów. Należy bowiem zdać sobie sprawę z tego, że nanocząstki ulegają aglomeracji i ich równomierne rozprowadzenie w osnowie polimeru jest poważnym wyzwaniem technologicznym. Stosuje się w tym celu wyrafinowane metody mieszania, z wykorzystaniem ultradźwięków. Istotne, a czasami kluczowe, znaczenie ma także odpowiednie przygotowanie, aktywacja, powierzchni nanoproszków, które z jednej strony jest potrzebne do ich dobrego połączenia z polimerową osnową, z drugiej zaś przeciwdziała sklejanii się nanocząstek. Zagadnieniom tym poświęcone są rozdziały 7 i 11.

Kolejnym przykładem nanomateriału, pokazanym na rysunku 1.1 jest układ **nanowarstw** wytworzonych metodami osadzania z mieszaniny gazowej. Nanowarstwy i nanopowłoki są szerzej omówione w rozdziale 8. W objaśnieniu do przedstawionego przykładu należy podkreślić, że tego typu nanostruktury są powszechnie wykorzystywane we współczesnych układach elektronicznych. Bez większej przesady można powiedzieć, że współczesna elektronika już wiele lat temu wkroczyła w fazę nanotechnologii, choć termin ten nie był powszechnie używany w odniesieniu do technologii stosowanych przy wytwarzaniu materiałów wykorzystywanych w elektronice. Obecnie niskowymiarowe nanowarstwy i powłoki są stosowane również w innych obszarach techniki, także tych związanych z materiałami konstrukcyjnymi. Należy jednocześnie podkreślić, że teraz wiele osiągnięć nanotechnologii elektronicznych wykorzystuje się w znacznie szerszym zakresie. Jako przykład można tu wymienić technikę tak zwanej zogniskowanej wiązki jonów, która służy między innymi do wycinania próbek do badań nanomateriałów, a pierwotnie została rozwinięta w związku z potrzebami kontroli jakości układów scalonych (metody obrazowania struktury nanomateriałów są omówione w podrozdziale 4.1).

Ostatnie dwa obrazy zamieszczone na rysunku 1.1 (e i f) dotyczą jednowymiarowych nanomateriałów. Są to przykłady struktur **nanowłókien** polimerowych i tak zwanej **nanorurki węglowej**. Więcej na temat tych przykładów nanomateriałów można znaleźć, odpo-





**Rys. 1.1.** Przykłady struktur: (a) nanometalu (nanotytanu), (b) nanoceramiki, (c) nanokompozytu, (d) nanowarstw, (e) nanowłókien, (f) nanorurki węglowej