

## **УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА ЧАСТИЦ НАНОАЛМАЗА ПРИ ИХ ВВЕДЕНИИ В ЭЛЕКТРОЛИТ ХРОМИРОВАНИЯ**

**Жорник В.И., Штемплюк Р.Г.**

*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси  
г. Минск, Беларусь, E-mail: zhornik@inmash.bas-net.by*

Для получения качественных осадков хрома из электролита, содержащего частицы наноалмаза, необходимо обеспечить достаточную концентрацию последнего в зоне электролиза. Это достигается, во-первых, введением в электролит повышенного количества наноалмаза ( $C_a = 10-40$  г/л), во-вторых, применением принудительной циркуляции электролита. Электролит хромирования, содержащий в качестве дисперсной фазы частицы наноалмазов, как и любой другой композиционный электролит, должен обладать достаточной седиментационной устойчивостью. Анализ литературных данных показывает, что для получения устойчивых дисперсий наноалмазов в электролитах применяются их химическая обработка [1], механические воздействия [2], ультразвуковая обработка [3, 4], а также комбинация этих методов [1].

Использование ультразвука в технологии диспергирования твердых частиц связано с рядом специфических явлений, сопровождающихся распространением ультразвуковых колебаний в жидких средах, среди которых главным является кавитация. Протекание кавитационных процессов начинается при интенсивности ультразвука ( $I_{yz}$ ), превышающей некоторое пороговое значение. Величина  $I_{yz}$  составляет обычно несколько Вт/см<sup>2</sup> и зависит от кавитационной прочности жидкости, состояния поверхности твердой фазы, а также от характера и величины сил взаимодействия между отдельными частицами твердой фазы. С ростом  $I_{yz}$ , увеличением хрупкости и уменьшением спайности частиц диспергируемого материала скорость диспергирования возрастает. Для получения ультразвуковых волн используют различные аппараты и установки, генерирующие ультразвуковые колебания. Источниками ультразвукового излучения могут быть механические и электромеханические (электродинамические, магнитострикционные и электрострикционные) излучатели, частота колебаний составляет 22-44 кГц.

В связи с тем, что углеродные наночастицы обладают высокой поверхностной энергией, и, как следствие, характеризуются склонностью к агрегированию и ускоренному оседанию образующихся агрегатов наночастиц под действием гравитационных сил, было проведено исследование влияния ультразвуковой обработки на седиментационную устойчивость композиционного электролита хромирования, содержащего в качестве дисперсной фазы частицы наноалмаза. Для оценки седиментационной устойчивости суспензий наноразмерного алмаза в универсальном электролите хромирования (250 г/л CrO<sub>3</sub>, 2,5 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) использовался метод определения скорости перемещения осадка при его оседании и уплотнении с появлением в верхней части емкости слоя чистой жидкости, не содержащей частиц дисперсной фазы композиционного электролита. Для исследования были взяты образцы суспензии с концентрацией наноалмаза  $C_a = 1,2$  г/л,  $C_a = 5,1$  г/л и  $C_a = 15,0$  г/л, в качестве которого использовался порошок химически очищенного алмаза детонационного синтеза, выпускаемый НП ЗАО «Синта» (г. Минск) по ТУ РБ 1000561180.003-2003. Дисперсность частиц наноалмаза составляла 8-30 нм, размер агрегатов частиц наноалмаза при введении в электролит достигал 0,2-1,5 мкм. Введение наноалмазных частиц в электролит осуществлялось с использованием концентрата наноалмазов в дистиллированной воде и сопровождалось спокойным перемешиванием образующейся суспензии. Обработка ультразвуком композиционного электролита проводилась с применением источника УЗК с частотой 44 кГц и мощностью 400 Вт в течение 10, 20 и 30 минут. Пробы алмазосодержащей суспензии объемом по 45 мл наливались в мерные цилиндры 1-50-2 ГОСТ 1770-74, продолжительность отстаивания суспензий составляла 60 часов. Результаты исследования приведены на рисунке 1.



$C_a = 1,2$  г/л (1, 4, 7, 10);  $C_a = 5,1$  г/л (2, 5, 8, 11);  $C_a = 15,0$  г/л (3, 6, 9, 12);

$t_{\text{УЗК-обр}} = 0$  (1, 2, 3);  $t_{\text{УЗК-обр}} = 10$  мин (1, 2, 3);  $t_{\text{УЗК-обр}} = 20$  мин (1, 2, 3);  $t_{\text{УЗК-обр}} = 30$  мин (1, 2, 3);

Рисунок 1 – Скорость седиментации наноалмаза в универсальном электролите хромирования для различной концентрации наноалмаза в суспензии при разной продолжительности УЗК-обработки

Анализ приведенных данных показывает, что в случае введения в электролит хромирования наноалмазов без применения их последующего диспергирования УЗК-обработкой уже по истечении 5 часов отстаивания суспензии наблюдается довольно быстрое оседание осадка с достижением объема алмазосодержащей суспензии уровня 28–48 % от общего объема электролита, а через 60 часов отстаивания объем алмазосодержащей суспензии составляет лишь 6–8 % от начального. Применение УЗК-обработки суспензии позволяет существенно повысить седиментационную устойчивость алмазосодержащего электролита, о чем можно судить по большему объему, занимаемому суспензией после отстаивания композиционного электролита, который, например, при продолжительности УЗК-обработки  $t_{\text{УЗК-обр}} = 10$  мин составляет 15–27 %, при  $t_{\text{УЗК-обр}} = 20$  мин – 67–76 % и при  $t_{\text{УЗК-обр}} = 30$  мин – 44–53 % от общего объема жидкости. При этом характерно, что при более высокой концентрации наноалмаза в электролите наблюдается более быстрое его оседание при отстаивании. В частности, если при  $t_{\text{УЗК-обр}} = 10$  мин для концентрации  $C_a = 1,2$  г/л объем алмазосодержащей суспензии через 20 минут отстаивания составляет 40 % от общего объема электролита, то для  $C_a = 5,1$  г/л этот показатель соответствует 36 %, а в случае  $C_a = 15,0$  г/л – 28 %.

По нашему мнению, это обусловлено большей вероятностью взаимодействия наночастиц между собой в электролите, характеризующемся большей их концентрацией, с вторичным образованием крупных агрегатов наночастиц, имеющим склонность к ускоренному оседанию.

Продолжительность УЗК-обработки алмазосодержащего электролита также имеет определенный оптимум, который в наших экспериментах составил  $t_{\text{УЗК-обр}} = 20$  мин. В частности, было установлено, что после 60 часов отстаивания обработанного электролита для случая  $t_{\text{УЗК-обр}} = 10$  мин объем алмазосодержащей суспензии для композиционных электролитов с концентрацией наноалмазов  $C_a = 1,2$ – $15,0$  г/л составлял 15–27 % от общего объема электролита, для  $t_{\text{УЗК-обр}} = 20$  мин – 67–76 %, а для  $t_{\text{УЗК-обр}} = 30$  мин – 44–53 %.

Вероятный механизм воздействия ультразвуковых колебаний на агрегаты наночастиц в суспензии может состоять в следующем. При ультразвуковой обработке электролитной суспензии порошка наноалмазов в начальный период времени преобладают процессы разрушения агрегатов, а также образования на поверхности

частиц двойного электрического слоя, формирования граничного слоя, обеспечивающих действие сил отталкивания при сближении частиц. При этом агрегативная устойчивость коллоидных растворов (каким является суспензия наноалмазов в электролите) зависит от плотности поверхностного электрического заряда, толщины двойного электрического слоя, возникновения диффузионных прослоек жидкости в результате сольватации (гидратации) ионов на поверхности, интенсивности взаимодействия частиц со средой, величины электрокинетического  $\zeta$ -потенциала, pH раствора и ряда других факторов [5]. Понижение этих параметров при длительном воздействии ультразвуковых колебаний приводит к уменьшению отталкивающего действия одноименных электрических зарядов у частиц наноалмаза, и проявление ван-дер-ваальсовых сил увеличивается. В результате, при ультразвуковом воздействии может происходить не только диспергирование частиц, но и их коагуляция. Коагуляция может происходить вследствие того, что мелкие частицы, обладая повышенной энергией, постепенно переходят из раствора, осаждаясь на более крупных частицах. Коагуляция происходит также при соударении частиц в результате воздействия внешних факторов: изменения температуры, разрушения сольватной оболочки на частицах дисперсной фазы. По всей видимости, при превышении определенного порога ультразвукового воздействия, который при постоянной мощности этого воздействия может измеряться его продолжительностью (и данном случае составляет  $t_{\text{УЗК-обр}} = 20$  мин), процессы коагуляции начинают превалировать над процессами диспергирования, что проявляется в снижении седиментационной устойчивости хромового электролита, содержащего частицы наноалмаза, при увеличении продолжительности УЗК-обработки выше этого порога.

#### **Список литературы:**

1. Чухаева, С.И. Получение, свойства и применение фракционированных наноалмазов / С.И. Чухаева // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, вып.4. – С. 610–613.
2. Krüger, A. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration / A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A.Ya. Vul, E. Osawa // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – PP. 1722–1730.
3. Возняковский, А.П. Формирование и стабилизация суспензий наноалмазов в жидких средах / А.П. Возняковский [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 6. – С. 22–27.
4. Агибалова, Л.В. Структура суспензий ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза (наноалмазов) / Л.В. Агибалова [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 87–95.
5. С.И. Левченков, С.И. Физическая и коллоидная химия / С.И. Левченков. – Москва: Мир, 2008. – 280 с.