

Таким образом, результаты морфологических исследований поверхности данного вида металлизированных тканей позволяют сделать вывод о существенном влиянии исходной структурной организации материала на качество металлических покрытий, т.е. для получения стойких к истиранию металлических покрытий необходим выбор текстильных тканей с оптимальной морфологией поверхности, а также отработка методов предварительной подготовки поверхности, режимов нанесения покрытий различными металлами, проведение исследований морфологии, механических и электрофизических свойств металлизированного текстиля.

Список использованных источников

1. Tjong S.C. , Haydn Chen. Nanocrystalline materials and coatings. Materials Science and Engineering R 45 (2004)pp. 1–88.
2. Ziaja J., Koprowska J., Janukiewicz J. Using Plasma Metallisation for Manufacture of Textile Screens Against Electromagnetic Fields. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2008, Vol.16. № 5(70) pp.64-66.
3. Bula K., Koprowska J., Janukiewicz J. TEXTILES in Eastern Europe 2006, Vol.14, № 5(59) pp.75 -79.
4. Xu Wanjin. Recent Developments and Applications in Magnetron Sputtering. Modern Instrument (in Chinese), 2005,pp. 5 – 38.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИЗБЫТОЧНОМ СТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 10 АТМ

Клубович В. В.^{1,2}, Свириденко А. И.³, Рубаник В. В.^{1,2}, Янусов В. А.¹,
Махановская О. Н.^{1,2}, Багрец Д. А.¹

¹ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, Республика Беларусь, ita@vitebsk.by

²УО «Витебский государственный технологический университет», г. Витебск, Республика Беларусь

³ГНУ «НИЦПР НАН Беларуси», г. Гродно, Республика Беларусь

Объектом исследования является суспензия, содержащая углеродные наночастицы. В процессе работы спроектирован и изготовлен акустический узел для ультразвуковой обработки наносуспензии при избыточном статическом давлении до 10 атм. Суспензии приготавливали с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ), в качестве которого был выбран додецилсульфат натрия. Результаты предварительных экспериментов свидетельствуют об эффективности ультразвукового диспергирования углеродного наноматериала при повышенном статическом давлении в присутствии ПАВ.

Введение

Наносуспензии, содержащие углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки, астралены (рисунок 1)), представляют большой научный и практический интерес, и относятся к числу перспективных наноматериалов, спектр применений которых неуклонно расширяется. К таким видам наносуспензий относятся, в частности, смазочные и лакокрасочные материалы, модифицированные углеродными наноча-

стицами. Смазочные материалы, содержащие добавки углеродных наночастиц, обладают повышенными триботехническими характеристиками и тем самым обеспечивают снижение износа поверхностей трения. Так при введении в смазочные материалы на нефтяной основе смесей сажеподобной, графитоподобной, алмазоподобной и фуллереноподобной модификаций углерода (наночастицы размером 3–8 нм) наблюдается существенное (в 1,3–2 раза) повышение износостойкости [2]. Причины повышения триботехнических характеристик связывают с формированием устойчивых разделительных слоев на пятнах физического контакта вследствие адсорбционного взаимодействия углеродных наночастиц и молекул смазки с образованием ионных кластеров, а также с формированием более гладкого рельефа поверхностей трения. Аналогично, введение фуллеренов и углеродных нанотрубок в качестве наполнителя в лакополимерные покрытия существенно снижает интенсивность износа, а также пылеобразование в узлах трения [3]. Модифицирование лакополимерных оксикерамических покрытий фуллеренами обеспечивает повышение нанотвердости приблизительно в 1,5 раза, снижение коэффициента сухого трения в 1,6 раза, увеличение числа циклов без заметных изменений в 3,3 раза [3].

Одной из ключевых задач, над которыми работают химики, биохимики и материаловеды во многих лабораториях мира, является задача получения устойчивых водных наносuspензий, содержащих углеродные нанотрубки [4]. Такие наносuspензии открывают широкие возможности очистки, классифицирования нанотрубок и их химического модифицирования. Кроме того, водные наносuspензии, содержащие нанотрубки, нужны для развития нанобиотехнологии и наномедицины, поскольку малый размер и химическая инертность углеродных нанотрубок позволяют вводить их с привязанными к боковой поверхности или заполняющими внутреннюю полость биологически активными и полезными веществами (белками, биокатализаторами, лекарственными средствами, ионообменными группами) непосредственно в живой организм [4].

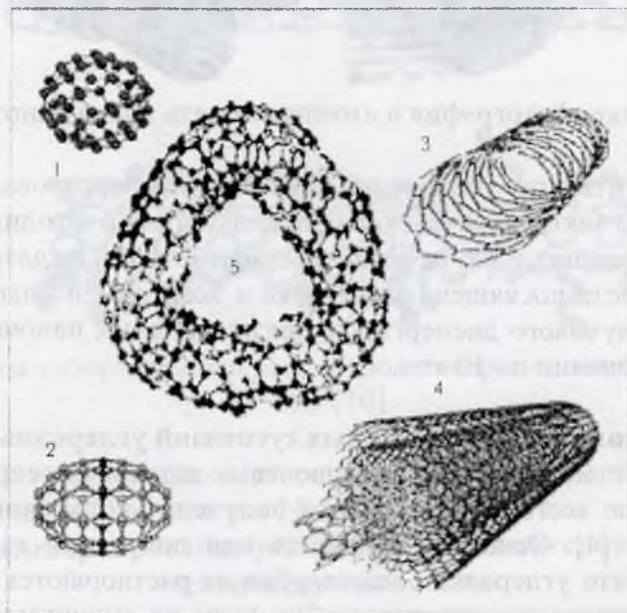


Рис. 1. Структура наиболее широко известных фуллероидов [1]:

- 1 – фуллерен C_{60} , 2 – фуллерен C_{70} , 3 – одностенная нанотрубка, 4 – многостенная нанотрубка, 5 – многослойная полиэдральная наночастица – астрален

Широкое использование фуллероидов в композиционных материалах и биомедицинских целях сдерживается склонностью фуллероидов к слипанию и образованию агрегатов, поскольку слипание фуллероидов препятствует взаимодействию их поверхности с другими материалами. Примером такого агрегата может служить представленный на рисунке 2 «пучок» (или «жгут») углеродных нанотрубок. В такой пучок могут объединиться сотни отдельных нанотрубок, которые взаимодействуют за счет сил Ван-дер-Ваальса [5]. Разрушение таких агрегатов позволяет использовать весь потенциал фуллероидов. На сегодняшний день принято считать наиболее перспективным разрушение агрегатов углеродных наночастиц в жидких средах под действием ультразвуковых колебаний (т. е. ультразвуковое диспергирование углеродных наночастиц) [6], поскольку воздействие ультразвука позволяет получать высокодисперсные (средний размер частиц – микроны и доли микрон), однородные и химически чистые суспензии [7].

Ультразвуковое диспергирование значительно интенсифицируется, если наряду со знакопеременным звуковым давлением с амплитудой $p_{зв}$ в жидкости создать статическое давление P_0 . В этих условиях существенно возрастают пиковые значения давления в ударной волне и кавитационное разрушение твёрдой фазы ускоряется в десятки, сотни и даже тысячи раз при равных затратах акустической энергии [7, 8]. Существует оптимальное соотношение между P_0 и $p_{зв}$, при котором происходят максимальная кавитационная эрозия и, следовательно, наиболее интенсивное диспергирование твёрдой фазы [7, 9].

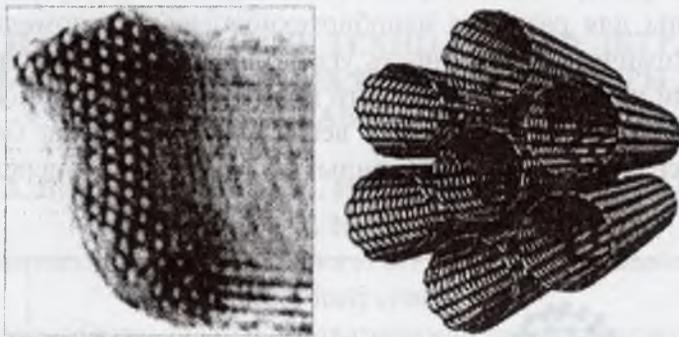


Рис. 2. Микрофотография и атомная модель пучка нанотрубок [5]

Следует отметить, что управление степенью диспергирования фуллероидов в твердом материале, тонких пленках, гелях и жидкостях на сегодня является одной из главных проблем, стоящих на пути различных применений фуллероидов.

Настоящая работа посвящена разработке и экспериментальному исследованию технологии ультразвукового диспергирования углеродных наночастиц при избыточном статическом давлении до 10 атм.

Особенности получения устойчивых суспензий углеродных нанотрубок

Как уже было отмечено, одной из ключевых задач, над решением которой сейчас работают ученые всего мира, является получение устойчивых суспензий углеродных нанотрубок [4]. Основная трудность при получении таких наносуспензий заключается в том, что углеродные нанотрубки не растворяются в воде и органических жидкостях. Более того, эти нанотрубки даже не смачиваются водой. Преодолеть указанную трудность позволяют разработанные недавно методы модификации и функционализации углеродных нанотрубок. Так, для приготовления устойчивых суспензий углеродных нанотрубок стали широко использовать нековалентную функционализацию этих нанотрубок с помощью поверхностно-активных веществ

(ПАВ). В настоящей работе в качестве ПАВ использовался додецилсульфат натрия, молекулы которого окружают отдельные нанотрубки и их пучки, образуя мицеллы. Ультразвуковая обработка (УЗО), используемая вместе с ПАВ, помогает создать щели на концах пучков углеродных нанотрубок и облегчить проникновение ПАВ (рисунок 3). Возможные механизмы диспергирования углеродных нанотрубок с помощью ПАВ схематически показаны на рисунке 4.

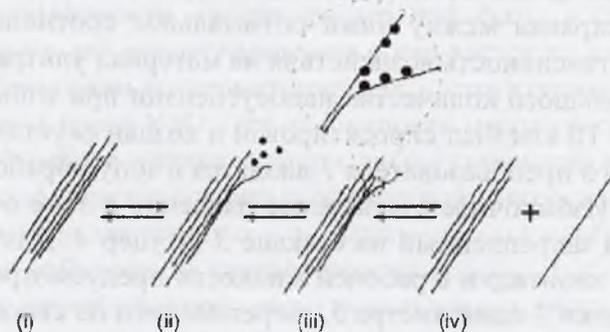


Рис. 3. Механизм отделения нанотрубки от пучка [10]

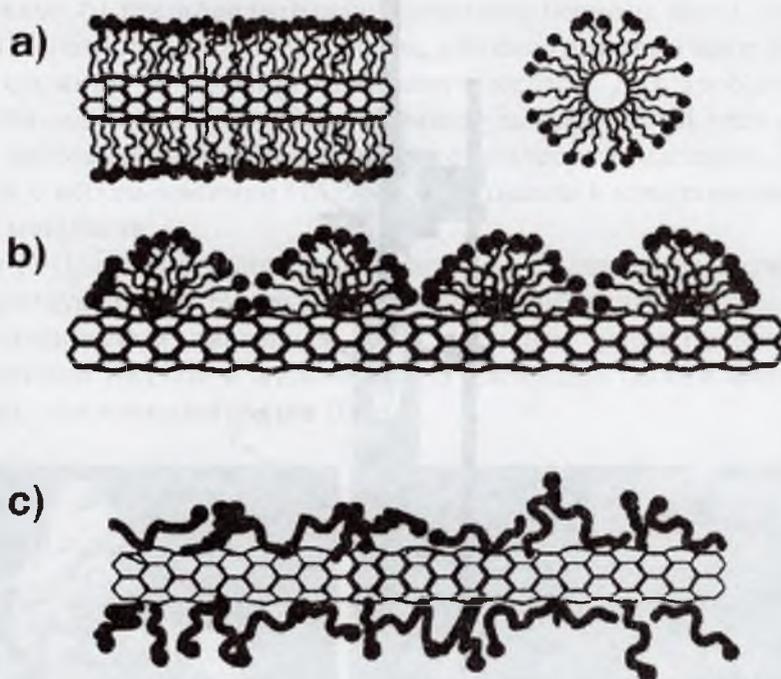


Рис. 4. Варианты «обертывания» нанотрубок поверхностно-активным веществом [10]

Более полную информацию о модификации и функционализации углеродных нанотрубок можно найти, например, в [4, 11, 12].

Ультразвуковое диспергирование углеродного наноматериала при избыточном статическом давлении

Одна из основных трудностей, ограничивающих широкое применение УЗО жидких сред, заключается в том, что необходимые высокие интенсивности ультразвуковых колебаний (УЗК) трудно получить равномерно в большом объеме обрабатываемой жидкости. Поэтому наибольшие перспективы открываются в тех случаях,

когда УЗО происходит в компактном узле, содержащем относительно малое количество обрабатываемой жидкости.

Как уже было отмечено, использование избыточного статического давления в рабочей жидкости позволяет повысить эффективность ультразвукового диспергирования порошковых материалов. Основным условием разработки оптимальных режимов ультразвукового диспергирования является подбор соотношения между звуковым и статическим давлениями. Увеличивая одновременно и звуковое и статическое давления и сохраняя между ними оптимальное соотношение, можно многократно повысить интенсивность воздействия на материал ультразвуковой кавитации.

Для УЗО небольшого количества наносuspензии при избыточном статическом давлении вплоть до 10 атм был спроектирован и создан акустический узел (рисунк 5). УЗК от трубчатого преобразователя 1 вводятся в зону обработки 2 наносuspензии объемом до 35 мл. Избыточное статическое давление в зоне обработки 2 создается сжатым газом через закрепленный на стакане 3 штуцер 4. Для оценки эффективности ультразвуковой кавитации в рабочей жидкости предусмотрена возможность введения в зону обработки 2 кавитометра 5, закрепляемого на стакане 3.

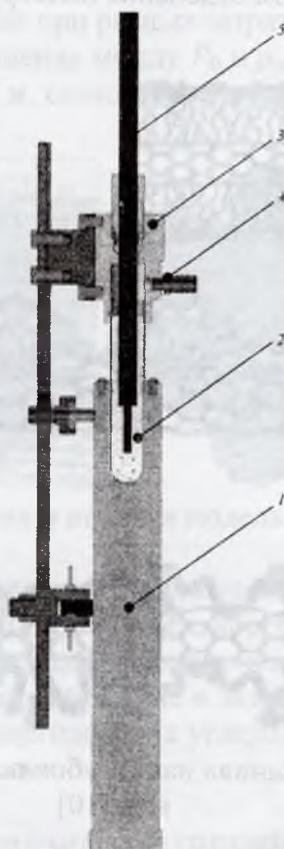


Рис. 5. Схема узла для ультразвуковой обработки наносuspензий при избыточном статическом давлении:

1 – трубчатый преобразователь; 2 – зона ультразвуковой обработки наносuspензии; 3 – стакан; 4 – штуцер для подачи сжатого газа; 5 – кавитометр

Диспергирование частиц углеродного материала происходит под действием ударных волн и микроструй жидкости, возникающих при захлопывании кавитационных пузырьков, а также в результате взаимных столкновений частиц в ходе их ин-

тенсивного хаотического движения [13]. Эффект диспергирования существенно зависит от условий реализации процесса диспергирования, которые определяются параметрами УЗО. Выбор этих параметров, в свою очередь, производится с учетом исходных свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы. Кроме того, эффект диспергирования, а также свойства полученной суспензии зависят от характера взаимодействия дисперсионной среды и дисперсной фазы, который определяется, прежде всего, степенью смачиваемости частиц дисперсной фазы жидкой дисперсионной средой. Конечный результат диспергирования оценивается по характеру разрушения частиц, т. е. по особенностям их геометрических и структурных характеристик, которые они приобретают после УЗО. Эти особенности можно рассмотреть под микроскопом. В настоящей работе оценка степени диспергирования углеродного наноматериала (УНМ) производилась с помощью оптической микроскопии.

Были проведены предварительные эксперименты по ультразвуковому диспергированию УНМ при избыточном статическом давлении. Для приготовления наносуспензий в качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду и этиловый спирт, а в качестве дисперсной фазы – углеродные наночастицы, которые были синтезированы путем обработки метано-воздушной смеси плазмой высоковольтного разряда атмосферного давления в ИТМО НАН Беларуси. Исходный наноматериал (рисунок 6) представляет собой порошок черного цвета, состоящий преимущественно из нанотрубок и нановолокон, а также графита и аморфного углерода, сплетенных в сложные по конфигурации конгломераты. Для дробления этих конгломератов использовался рассмотренный выше ультразвуковой узел с рабочей частотой 22 кГц, работающий при повышенном статическом давлении. Все суспензии приготавливали с использованием ПАВ и обрабатывали в кавитационном режиме на максимальной мощности.

Известно [14], что технологические режимы измельчения порошковых материалов в ультразвуковых установках в основном определяются тремя факторами: избыточным статическим давлением (P_0); временем ультразвуковой обработки ($t_{УЗО}$); соотношением твердой и жидкой фаз. В настоящей работе кроме этих факторов учитывалась еще и концентрация ПАВ.

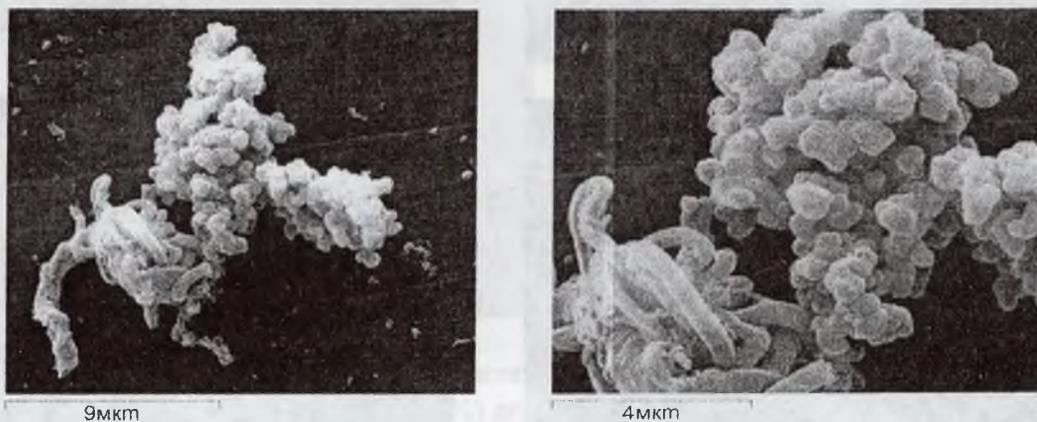


Рис. 6. Структура исходного образца углеродного материала

На рисунках 7 и 8 приведены данные по режимам ультразвукового диспергирования и структуре суспензий с УНМ. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности ультразвукового диспергирования УНМ при повышенном статическом давлении в присутствии ПАВ. Из рисунков 7 и 8 видно, что при одних и тех же

экспериментальных условиях в водном растворе додецилсульфат натрия УНМ диспергируется лучше, чем в спиртовом растворе этого ПАВ. Из этих рисунков также видно, что эффективность диспергирования выше при избыточном давлении 4 атм. Однако, в спиртовом растворе додецилсульфат натрия при избыточном давлении 6 атм наблюдается обратное явление – объединение частиц УНМ в агрегаты, т. е. акустическая коагуляция. Поэтому задача дальнейших исследований в этом направлении заключается в поиске оптимальных технологических режимов ультразвукового диспергирования УНМ.

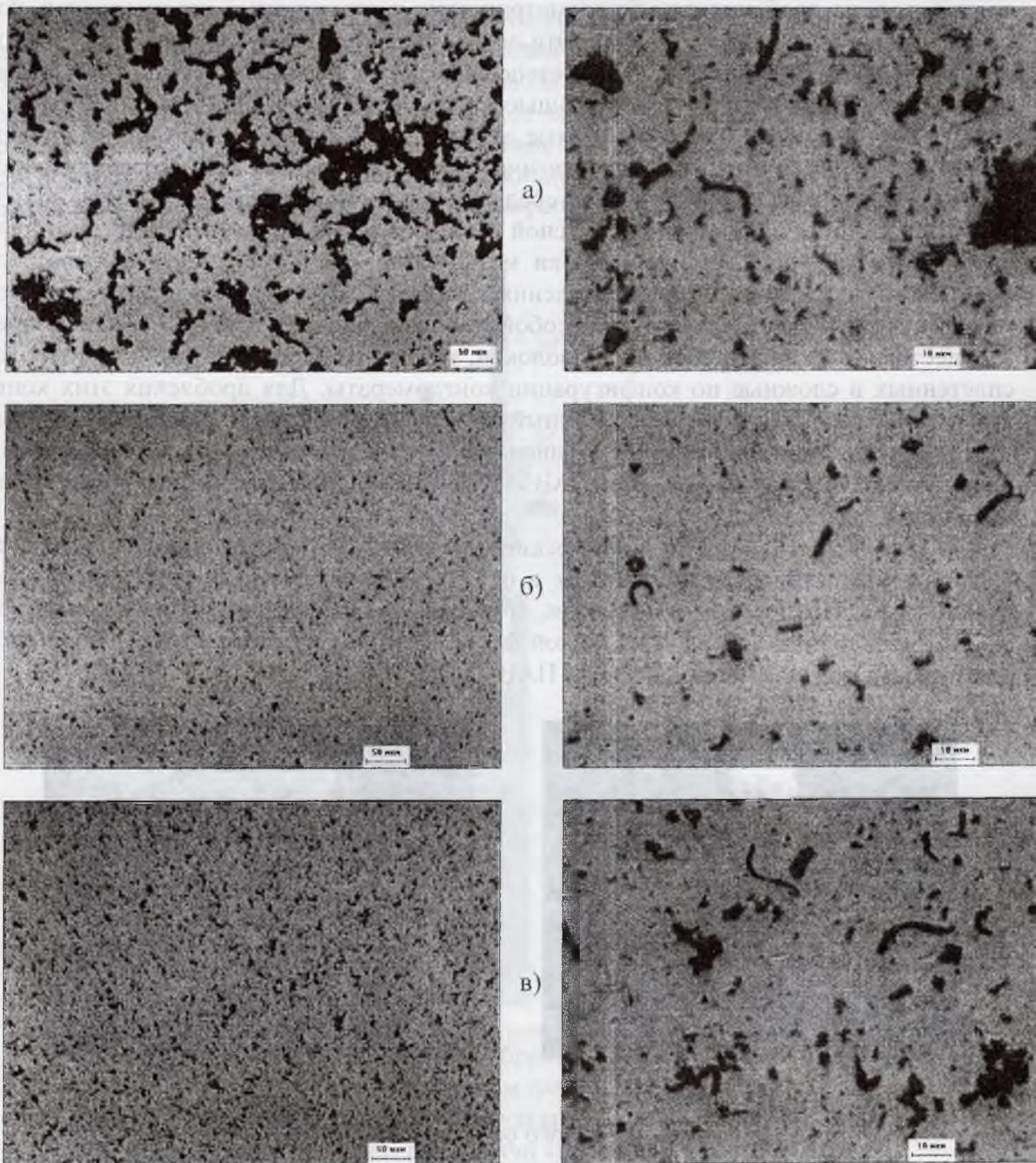


Рис. 7. Структура водной суспензии УНМ (концентрация УНМ – 0,5%, ПАВ – 0,5%) до и после УЗО:
 а) без УЗО (исходное состояние);
 б) после УЗО ($t_{\text{УЗО}} = 15$ мин, $P_0 = 4$ атм); в) после УЗО ($t_{\text{УЗО}} = 15$ мин, $P_0 = 6$ атм)

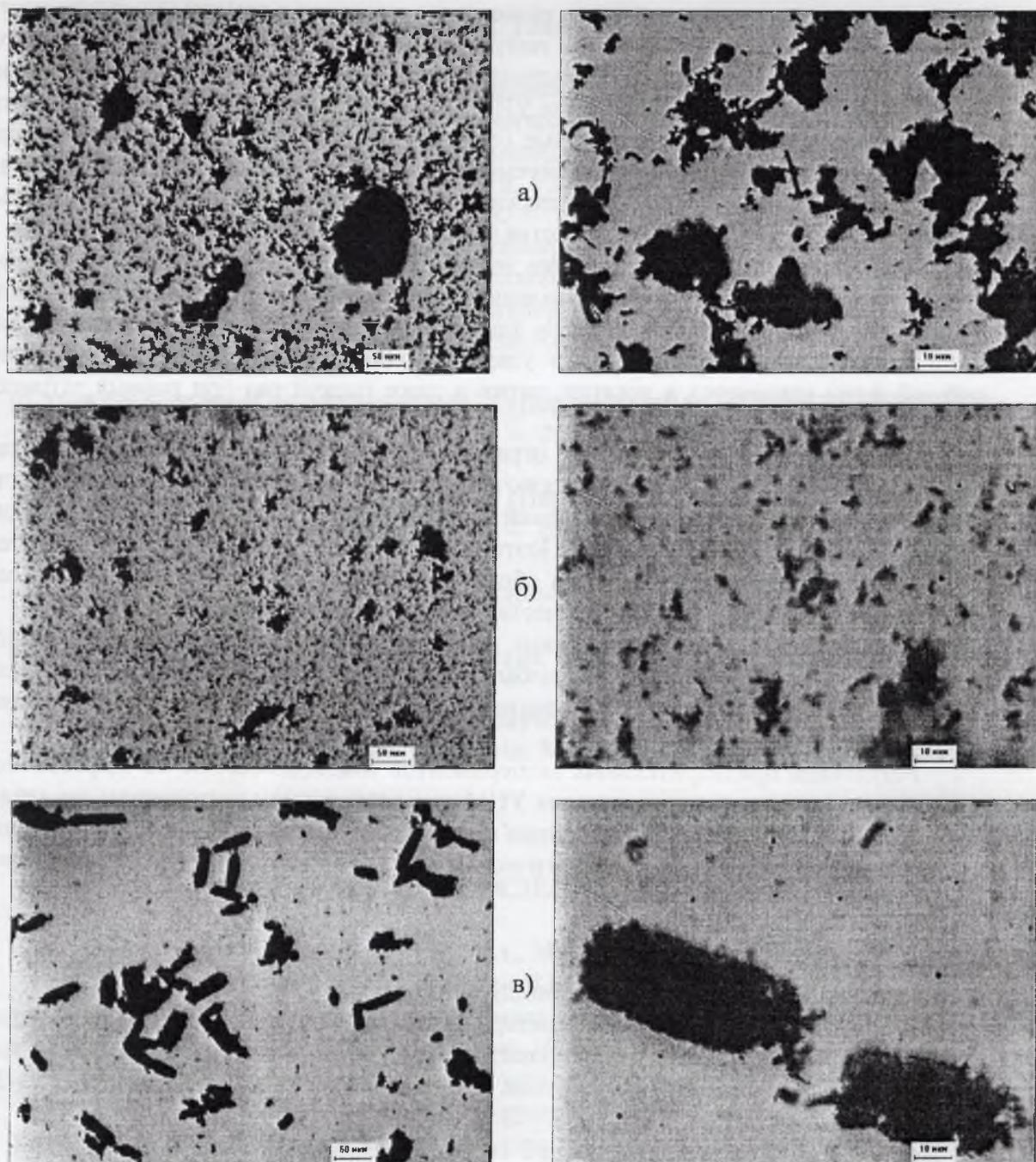


Рис. 8. Структура спиртовой суспензии УНМ (концентрация УНМ – 0,5%, ПАВ – 0,5%) до и после УЗО:

а) без УЗО (исходное состояние);

б) после УЗО ($t_{\text{УЗО}}=15$ мин, $P_0=4$ атм); в) после УЗО ($t_{\text{УЗО}}=15$ мин, $P_0=6$ атм)

Заключение

Таким образом, обстоятельством, затрудняющим практическое использование углеродных наноматериалов (УНМ), является их агрегация в гранулы макроскопического размера (1...500 мкм) при их получении [6]. На сегодняшний день принято считать наиболее перспективным ультразвуковое измельчение УНМ в жидкой среде (т. е. ультразвуковое диспергирование УНМ) [6], поскольку воздействие ультразвука позволяет получать высокодисперсные (средний размер частиц – микроны и доли микрон), однородные и химически чистые суспензии [7]. Для стабилизации суспензий, в состав которых в качестве дисперсной фазы входит УНМ, могут быть использованы поверхностно-активные вещества (ПАВ), например додецилсульфат натрия.

Ультразвуковое диспергирование значительно интенсифицируется, если наряду со знакопеременным звуковым давлением с амплитудой $p_{зв}$ в жидкости создавать постоянное (статическое) давление P_0 , так как в этих условиях существенно возрастают пиковые значения давления в ударной волне и кавитационное разрушение твердой фазы ускоряется в десятки, сотни и даже тысячи раз при равных затратах акустической энергии [7].

Одна из основных трудностей, ограничивающих широкое применение ультразвуковой обработки жидких сред, заключается в том, что необходимые высокие интенсивности ультразвуковых колебаний трудно получить равномерно в большом объеме обрабатываемой жидкости. Поэтому наибольшие перспективы открываются в тех случаях, когда ультразвуковая обработка происходит в компактном узле, содержащем относительно малое количество обрабатываемой жидкости.

Степень измельчения порошковых материалов с помощью ультразвуковых колебаний в основном определяется: избыточным статическим давлением; временем ультразвуковой обработки; соотношением твердой и жидкой фаз; концентрацией ПАВ.

Результаты предварительных экспериментов свидетельствуют об эффективности ультразвукового диспергирования УНМ при повышенном статическом давлении в присутствии ПАВ. Задача дальнейших исследований в этом направлении заключается в поиске оптимальных технологических режимов ультразвукового диспергирования УНМ.

Список литературы

1. Патрикеев Л. Нанобетоны // Наноиндустрия. – 2008. – № 2. – С. 14–15.
2. Люты М. Триботехнические характеристики смазочных материалов, модифицированных нанодисперсными наполнителями // Люты М. и др // Наноструктурные материалы - 2002: Беларусь - Россия. Тезисы докл. 2-го научно-техн. сем., 24-25 окт. 2002. – М: ИМЕТ РАН, 2002. – С. 44.
3. Витязь П.А. Фуллеренсодержащие структуры для практических приложений // Витязь П.А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. // В кн.: Углеродные наноструктуры. Сб. научных трудов. – Мн.: ИТМО, 2006. – С. 3–15.
4. Раков Э.Г. По рецепту из Древнего Египта // Газета «Химия» издательского дома «Первое сентября». – 2003. – № 22.
5. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с.
6. Буракова Е.А., Михалева З.А. Исследование влияния ультразвука на дисперсионные характеристики углеродных наноматериалов // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образова-

- ние : сб. трудов XII науч. конф. ТГТУ / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2007. – 224 с.
7. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. Глав. ред. И. П. Голямина. – М.: «Советская энциклопедия», 1979. – 400 с.
 8. Рубаник В.В. и др. Влияние ультразвуковых колебаний на структуру углеродного наноматериала // Наноматериалы технического и медицинского назначения (III Международная школа «Физическое материаловедение») : сб. материалов / под ред. А.А. Викарчука. Самара, Тольятти, Ульяновск, Казань, 24-28 сентября 2007 г. – Тольятти : ТГУ, 2007. – С. 175–177.
 9. Рубаник В.В. и др. Ультразвуковое диспергирование красильного раствора под избыточным гидростатическим давлением // Материалы докладов 42 научно-технической конференции преподавателей и студентов Витебского государственного технологического университета / УО «ВГТУ». – Витебск, 2009. – С. 87–89.
 10. Информационный бюллетень «ПерсТ» (Перспективные Технологии – наноструктуры, сверхпроводники, фуллерены). – 2008. – том 15, выпуск 8. – С. 5–6. <http://perst.issp.ras.ru>
 11. Информационный бюллетень «ПерсТ» (Перспективные Технологии – наноструктуры, сверхпроводники, фуллерены). – 2004. – том 11, выпуск 18. – С. 3–4. <http://perst.issp.ras.ru>
 12. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2001. – т. 70, № 10. – С. 934–973.
 13. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. 192 с.
 14. Бронин Ф.А., Чернов А.П. Удаление заусенцев и диспергирование порошковых материалов при воздействии ультразвука. М., «Машиностроение», 1978. 56 с.

ИОННО-ЛУЧЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ TiNi ПОКРЫТИЯ

Андреев М.А.¹, Рубаник В.В.^{2,3}мл., Маркова Л.В.⁴, Рулинский В.²,
Рубаник В.В.^{2,3}

¹ ОХП «Институт сварки и защитных покрытий», г. Минск, Беларусь

² ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск, Беларусь

³ УО «Витебский государственный технологический университет», г. Витебск, Беларусь

⁴ ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь
ita@vitebsk.by

В настоящее время широкое распространение получают защитные, упрочняющие и декоративные пленочные покрытия на основе интерметаллида TiNi [1]. Для реализации процесса ионно-лучевого осаждения композиционного покрытия TiNi был применен ионный источник осесимметричной конструкции, представляющий собой прототип торцевого Холловского ускорителя с разрядом в скрещенных электрическом и магнитном полях. Два независимых по управлению плазменных генератора конструктивно объединены общей магнитной системой и формируют независимые ионные пучки, один из которых используется для распыления материала мишени, а другой – для обработки поверхности конденсации покрытия. Схема кон-