

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ЭФФЕКТОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, vlanin@bsuir.by, dnv@bsuir.by*

Введение

Композиционные наноструктурные материалы на основе металлов и углеродных наночастиц обладают многими уникальными свойствами, в том числе: низким коэффициентом трения, высокой твердостью и прочностью, электропроводностью, высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью. Структура и свойства наноструктурных материалов существенно зависят от типа и концентрации наночастиц в тонкодисперсных системах [1]. Такие материалы применяют для изготовления сверхпроводников, защитных экранов, электрических контактов и др.

Наноструктурные материалы получают вакуумным напылением, электродуговым осаждением, плазменной наплавкой в струе инертного газа, лазерным испарением, магнетронным распылением [2]. Эти процессы отличаются значительным энергопотреблением, а размеры таких наночастиц сильно зависят от параметров процессов и находятся в широком диапазоне – от 5 до 200 нм.

В настоящее время наноструктурные материалы все более интенсивно получают с помощью методов, основанных на ультразвуковых (УЗ) эффектах, возникающих в жидких средах [3]. Первое направление – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц, а второе – диспергирование наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов.

Воздействие УЗ излучения связано в первую очередь с развитием такого эффекта, как акустическая кавитация, возникающего в среде при распространении ультразвука и представляющего собой эффективное средство превращения энергии звуковой волны низкой плотности в энергию высокой плотности, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [4]. При интенсивности УЗ волны более 2 Вт/см^2 в жидкой среде при большом скоплении кавитационных пузырьков возникает сонолюминесценция. Это обусловлено тем, что в момент схлопывания кавитационных пузырьков давление и температура газа достигают значительных величин – по некоторым данным до 100 МПа и 5000–25000К [5]. После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая. Так как взрыв происходит меньше чем за наносекунду [6], при этом создаются очень высокие скорости адиабатического нагрева, превышающие 10^{11} К/с . Взрывы пузырьков приводят также к появлению в жидкости микроструй, скорость которых достигает 150 м/с.

Энергия УЗ поля используется для химического синтеза наноструктурных материалов. Это направление, известное как сонохимия, основано на возникновении и развитии в жидких средах процесса кавитации и сопровождающих ее сонохимических реакций. В интенсивных кавитационных полях в результате высоких градиентов температуры и давления происходит разложение молекул воды и образование активных радикалов и оксидантов: H_2O_2 , O_3 и др. (рис. 1) [7]. Сонохимические методы используют для получения наноструктурных аморфных материалов, включения наночастиц в мезопористые материалы, осаждения полупроводниковых наночастиц на поверхности полимерных и керамических материалов, формирования белковых микро- и наносфер.

Одним из эффективных методов контроля и управления сонохимическими реакциями является регистрация сонолюминесценции, возникающей в интенсивных кавитационных полях на гиперзвуковых частотах [8]. Интенсивно разрабатываются и исследуются различные методы повышения активности кавитационных полей.

Один из эффективных методов повышения активности кавитации – воздействие низкочастотным (НЧ) ультразвуком на кавитационную область, генерируемую высокочастотным (ВЧ) полем в импульсно-модулированном ВЧ поле, которое создается одновременно работающими ВЧ и НЧ излучателями. Интенсивность сонолюминесценции во много раз превосходит сумму интенсивностей, генерируемых при работе каждого излучателя в отдельности [9]. Очевидный механизм усиления сонолюминесценции во взаимодействующих полях – это увеличение суммарной энергии, вводимой в жидкость при работе двух излучателей, и интерференция полей.

Применение энергии УЗ колебаний оказалось эффективным для диспергирования и растворения частиц таких нерастворимых элементов, как Al, Ti, Fe и др., в расплавах. Расплав и растворимые частицы при постоянной температуре интенсивно перемешиваются с помощью вихревых микропотоков на частотах 20–200 кГц. Металлографические исследования показали значительную растворимость Al, Ti и Fe в расплавах [10].

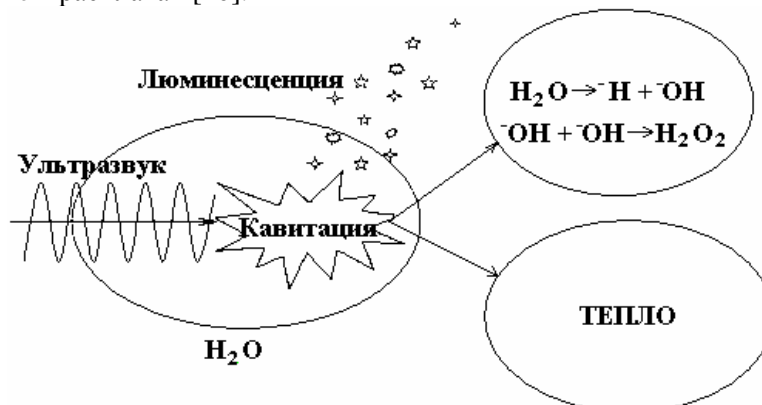


Рис. 1. Схема развития сонохимических реакций в жидкой среде

Для диспергирования наночастиц размером менее 100 нм в жидких средах создают интенсивные микропотоки в пограничных слоях на частотах 1–2 МГц источниками УЗ мощностью до 100 Вт. Высокочастотный ультразвук эффективен в жидких средах по следующим причинам: длина волны сравнима с размерами частиц, вязкий поверхностный слой тонок, силы радиационного давления превышают типичные значения сил адгезии частиц к поверхности [11].

Методика эксперимента

В работе исследованы режимы воздействия энергии низкочастотного и высокочастотного УЗ излучения, обеспечивающего максимум активности кавитации в импульсно-модулированном поле. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

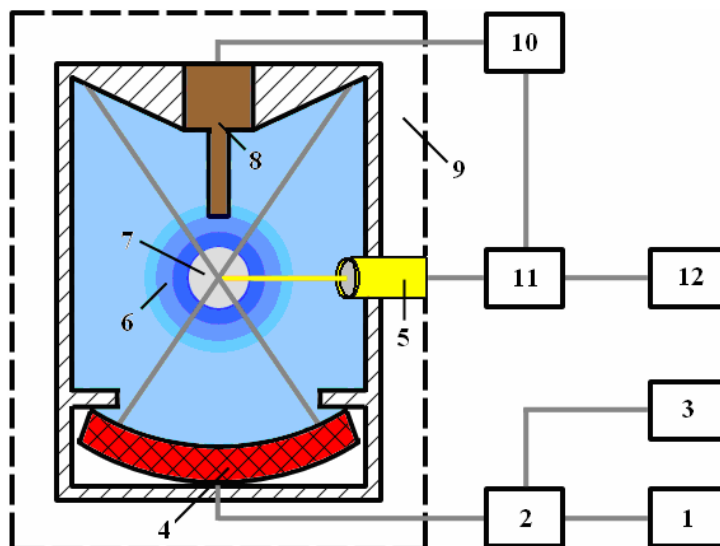


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – УЗ генератор, 2 – модулятор, 3 – импульсный генератор, 4 – излучатель, 5 – фотоумножитель, 6 – зона интенсивной кавитации, 7– фокальное пятно излучателя, 8 – гидрофон, 9 – светонепроницаемый короб, 10 – предварительный усилитель, 11– осциллограф, 12 – анализатор спектра

Рабочая емкость представляла собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 10 см и высотой 16 см. На боковой поверхности ячейки навита медная трубка, через которую прокачивалась термостатирующая жидкость. Пьезокерамический фокусирующий излучатель диаметром 65 мм и резонансной частотой 880 кГц смонтирован через отверстие в днище емкости с помощью тefлоновой крышки, навинчиваемой на емкость.

На уровне фокального пятна излучателя в боковой поверхности емкости сделано окно, в котором установлен световод фотоумножителя. Торцы емкости, противоположный излучателю, снабжен конической крышкой, покрытой изнутри звукопоглощающей гофрированной резиной, чем обеспечивается режим, близкий к режиму бегущей волны. Гидрофон вмонтирован через крышку емкости таким образом, что его приемный пьезокерамический элемент диаметром 2 мм и толщиной 0,25 мм находится за фокальным пятном излучателя на расстоянии 25 мм от него.

Выходные сигналы фотоумножителя и гидрофона после предварительного усиления подавались на запоминающий осциллограф и анализировались с использованием компьютера.

Емкость заполнялась жидкостью из вспомогательного резервуара через сливную трубку в ламинарном режиме, чтобы предотвратить захват пузырьков газа в процессе заполнения. Ячейка заполнялась рабочей жидкостью, которая отстаивалась двое суток. Затем жидкость дегазировали под действием ультразвука в течение 20 мин при напряжении на излучателе 170 В (≈ 10 Вт/см²). Газосодержание под действием ультразвука уменьшалось на 20–25% по сравнению с равновесным, что существенно повышало воспроизводимость результатов, так как после такой обработки концентрация воздуха в жидкости под действием ультразвука при проведении эксперимента практически не меняется. После дегазации ячейку закрывали крышкой, при этом жидкость не контактировала с воздухом.

В процессах УЗ диспергирования наночастиц важно формировать микро- и макропотoki таким образом, чтобы они обеспечивали равномерное распределение наночастиц в жидкой среде. Акустические течения шлихтинговского типа возникают в жидкой среде с твердой поверхностью в пограничном слое, который имеет толщину δ и представляет собой вихри с масштабом $\lambda/4 \times 1,9 \delta$. Выражения для нормальной и тангенциальной скорости потока имеют вид

$$\bar{v}_x = -\frac{v_0^2}{4c_0}(\mu - \mu^2)\sin 2kx, \quad (1)$$

$$\bar{v}_y = -\frac{v_0^2}{4c_0}k\delta\mu^2\cos 2kx, \quad (2)$$

где v_0 – начальная скорость потока, c_0 – скорость распространения волны, k – волновое число, μ – относительное расстояние ($\mu = y/\delta$), x, y – текущие координаты фронта волны.

Толщина акустического пограничного слоя δ определяется формулой

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta}{\pi \cdot f}}, \quad (3)$$

где η – вязкость расплава, f – частота УЗ колебаний.

Условие возникновения стоячей волны в ванне – кратность высоты столба жидкости $\lambda/2$. Толщина акустического пограничного слоя для частот 21,0–22,0 кГц составляет 6–10 мм. Таким образом, при получении наноструктурных материалов с УЗ активацией диспергирования частиц необходимо использовать как микропотoki в пограничных с поверхностью слоях шлихтинговского типа, так и макропотoki в объеме ванны.

При УЗ процессе диспергирования основным требованием, предъявляемым к УЗ технологическим системам, является высокая равномерность распределения УЗ давления в объеме ванны. Поэтому для возбуждения УЗ колебаний используют различное число пакетных пьезоэлектрических преобразователей (ППП) мощностью 50–100 Вт, закрепленных на боковых стенках и днище ванны в определенном порядке, с параллельным их подключением к генератору. В этом случае эффективность и устойчивость работы преобразователей зависят от ширины полосы преобразования, поскольку в большей степени перекрываемые АЧХ отдельных преобразователей позволяют скомпенсировать неизбежный разброс их собственных резонансных частот.

По сравнению с линейным расположением пакетных пьезоэлектрических преобразователей более перспективна модульная система ППП, установленных в виде решетки треугольной структуры с длиной стороны, кратной $n\lambda/\sqrt{3}$, где n – целые числа 1, 2, 3...; λ – длина УЗ волны в жидкой среде [12]. Расстояние между центрами в группе кратно длине волны λ распространяющихся в жидкости УЗ волн. ППП в каждой группе электрически соединены параллельно и подключены к соответствующим каналам А, В и С модульного УЗ генератора. Такое расположение ППП создает равномерное по площади УЗ поле при трехфазном возбуждении за счет суперпозиции волн, излучаемых преобразователями, которые подключены к разным каналам УЗ генератора.

Область наибольшего акустического давления, соответствующая максимальному напряжению на преобразователе, последовательно перемещается от преобразователя А к В и от В к С в каждой группе (рис. 3).

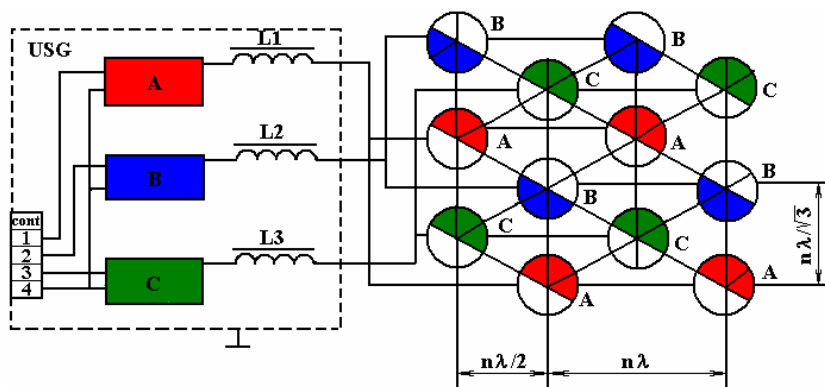


Рис. 3. Модульная схема возбуждения УЗ колебаний в жидких средах

В результате возникают направленные потоки жидкости из зоны большего акустического давления в зону меньшего давления. Так как движение областей происходит со сравнительно низкой частотой (100 Гц), то в жидкой среде с определенной вязкостью возникают вихревые макротоки, которые наряду с микропотоками, возникающими в вязком пограничном слое, интенсифицируют процессы массопереноса и диспергирования наночастиц.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследовали зависимость интенсивности сонолюминесценции (СЛ) от периода следования импульсов T , начиная с 2000 мс в сторону уменьшения, и от длительности импульса τ , который увеличивали от 0,1 мс. Такой порядок изменения T и τ выбран с тем, чтобы по возможности уменьшить влияние предыдущего эксперимента на результат последующего. В промежутке времени между двумя последовательными импульсами жидкость релаксирует в направлении к исходному состоянию. Чем короче импульс и чем больше промежуток времени T - τ между двумя импульсами, тем ближе к исходному состоянию успевает релаксировать жидкость за время между двумя последовательными импульсами УЗ колебаний (рис. 4). Измерения проводились после 10-секундной экспозиции при выбранных значениях T , τ и U . Время между двумя измерениями – 30 с, время отстаивания жидкости после серии измерений – 30 мин.

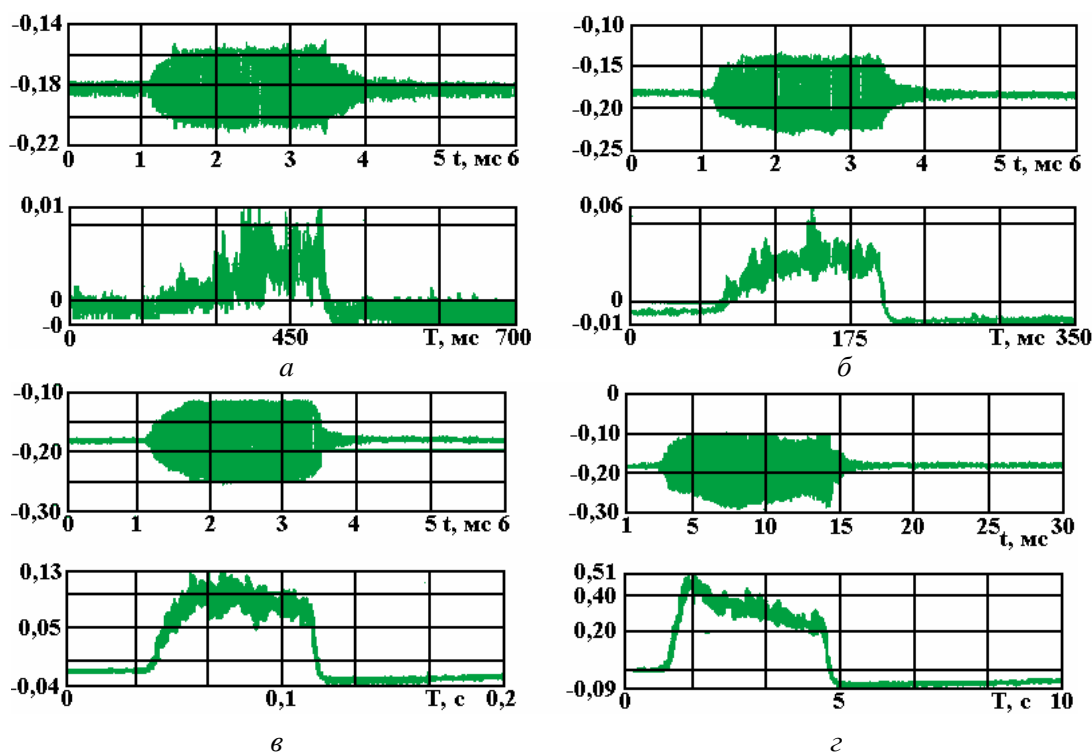


Рис. 4. Форма выходных сигналов гидрофона и фотоумножителя: $\tau = 3$ мс, $T = 700$ (а), 350 (б), 200 (в) и 10 мс (г)

На рис. 5,а представлены характерные зависимости интенсивности СЛ (сплошные линии) в дистиллированной воде при 23°C и зависимости сигнала, снимаемого с гидрофона (штриховые линии) от периода следования импульсов T ультразвука и от длительности импульсов τ соответственно. Если T достаточно велико (>2000 мс), то СЛ отсутствует. При уменьшении периода следования импульсов T (и постоянных U и τ) СЛ возникает при некотором пороговом $T = T_{th1}$, увеличивается вначале медленно, а затем, начиная с некоторых критических значений $T = T_{th2}$, наблюдается значительное увеличение наклона зависимости $L(T)$. Интенсивность СЛ достигает максимума и начинает уменьшаться, стремясь к некоторому предельному значению. При больших интенсивностях ультразвука (кривая 1) увеличение интенсивности СЛ при $T = T_{th2}$ носит явно выраженный скачкообразный (пороговый) характер, при котором уменьшение T на 15–20% приводит к увеличению L почти на два порядка.

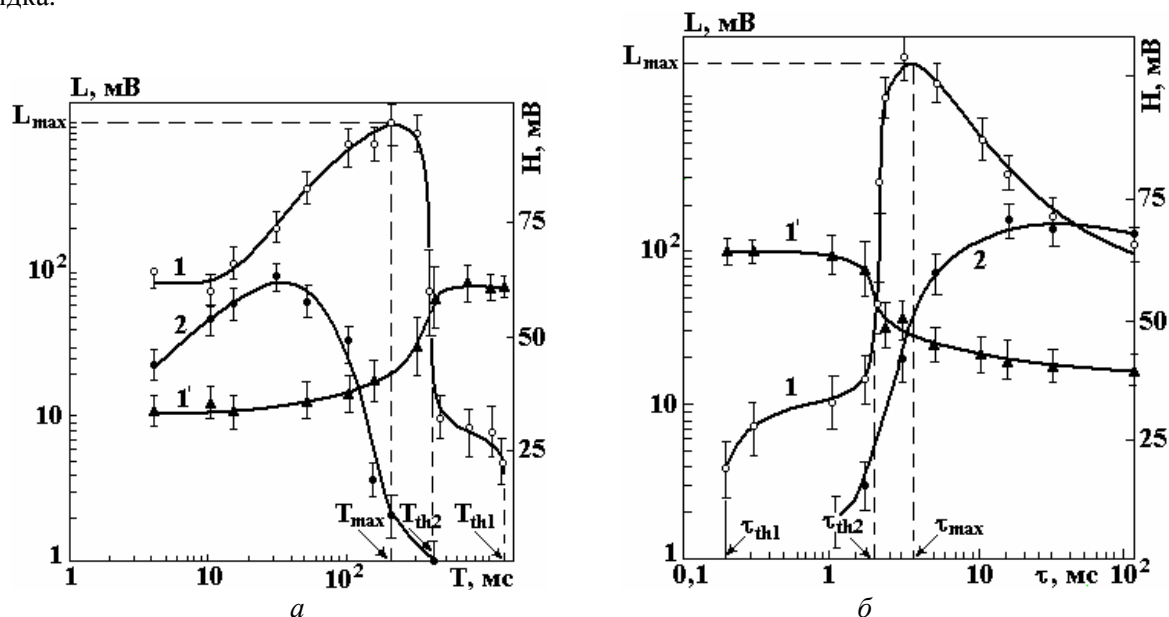


Рис. 5. Зависимости интенсивности СЛ (кривые 1, 2) и выходного сигнала гидрофона H (кривая 1') от периода следования T импульсов (а) и от длительности τ импульсов (б) УЗ поля: $\tau = 3$ мс, $U = 120$ (1) и 55 В (2). Величины T_{th2} , T_{th1} , а также T_{max} и τ_{th2} , τ_{th1} и τ_{max} показаны для кривой 1

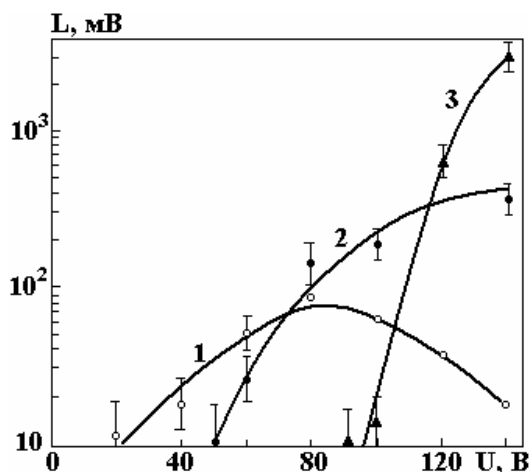


Рис. 6. Зависимости интенсивности СЛ от напряжения на излучателе для различных периодов: $T = 10$ (1), 50 (2) и 250 мс (3) при $\tau = 3$ мс

Таким образом, можно выделить два порога кавитации: первый (T_{th1}) соответствует возникновению СЛ, второй (T_{th2}) – резкому увеличению ее интенсивности. Интенсивность сигнала, принимаемого гидрофоном, с уменьшением периода вначале меняется незначительно, точнее – в пределах ошибки измерений. При $T = T_{th2}$ наблюдается быстрое падение выходного сигнала гидрофона, что указывает на соответствующее увеличение поглощения ультразвука.

Аналогичным же образом изменяется величина L с ростом длительности импульсов τ при постоянных T и U (рис. 5,б). Как и в первом случае, можно выделить два порога τ_{th1} и τ_{th2} . При $\tau = \tau_{th1}$ СЛ возникает, при $\tau = \tau_{th2}$ наблюдаются резкое изменение наклона зависимости $L(\tau)$ (кривая 1 рис. 3) и увеличение поглощения ультразвука в кавитационной области (кривая 2). Величины T и τ , соответствующие максимальным значениям интенсивности ЗЛ L_{max} , в дальнейшем будем обозначать как T_{max} и τ_{max} соответственно.

На рис. 6 приведены зависимости интенсивности СЛ от амплитуды напряжения на излучателе в дистиллированной воде при 23°C для различных периодов T . Видно, что с ростом T , то есть с ростом скважности импульсов ультразвука, порог инерционной кавитации увеличивается. Для того чтобы кавитационные зародыши выросли до размеров порядка резонансного и начали захлопываться при больших T , требуются большие интенсивности ультразвука. При этом максимум активности кавитации смещается в сторону более высоких интенсивностей ультразвука. Максимальная величина интенсивности ЗЛ также увеличивается с ростом периода T .

Возможными механизмами усиления сонолюминесценции во взаимодействующих НЧ и ВЧ УЗ полях являются также следующие.

1. Возникновение комбинационных частот и расширение спектрального состава результирующего поля приводит к расширению диапазона размеров пузырьков, вовлекаемых в кавитационный процесс.

2. Уменьшение порога ВЧ кавитации в течение полупериода разряжения НЧ поля, которое является квазистатическим по отношению к ВЧ полю, вызывает увеличение числа пузырьков, кавитирующих в ВЧ поле.

3. Большие пузырьки, генерируемые НЧ полем, оказывают силовое воздействие на кластеры ВЧ пузырьков, препятствуя их образованию и увеличивая однородность распределения пузырьков по объему кавитационной области. За счет этого обеспечиваются более оптимальные условия для захлопывания полостей и повышается активность кавитации.

4. Кавитирующие пузырьки при захлопывании распадаются на мелкие фрагменты, число которых может достигать 10 и более. Фрагменты пузырька, захлопнувшегося под действием НЧ поля, могут быть зародышами кавитации в ВЧ поле. Поскольку эти зародыши содержат гораздо меньше воздуха, чем пузырьки, стабильно существующие в жидкости, то они и захлопываются в ВЧ поле с большей скоростью.

Оценена неравномерность кавитационного давления в рабочем объеме УЗ ванны с модульным расположением излучающих систем. Измерения проводились с помощью индикатора кавитации в центре ванны на различных расстояниях от излучателя при наличии кассеты с деталями и без нее (рис. 7).

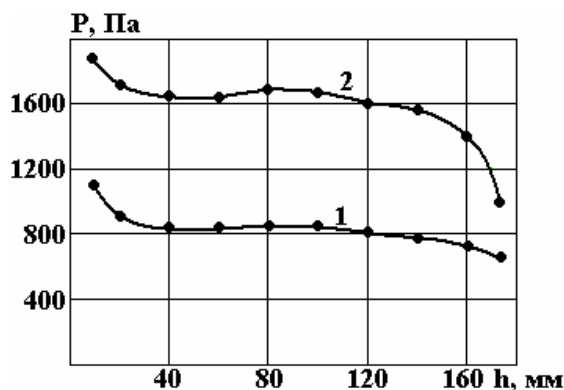


Рис. 7. Распределение давления УЗ поля в центре ванны: 1 – при наличии кассеты с деталями; 2 – без нее

Кассета с изделиями, находящаяся в ванне, уменьшает величину кавитационного давления и снижает неравномерность кавитационного поля. Неравномерность распределения кавитационного поля по площади ванны составляет в среднем 3–5%, а по глубине – 6–10%.

Структура композиционного материала, полученного электроосаждением и содержащего в качестве дисперсной фазы углеродные наночастицы, является мелкокристаллической, что обеспечивает высокие механические свойства и стабильное электрическое сопротивление. Изображение поверхности плёнки медь–углеродные наночастицы, полученное с помощью атомно-силового микроскопа Microscan с размером поля 600×600 нм, приведено на рис. 8. Среднее значение высоты микронеровностей в пленке составляет 97,81 нм.

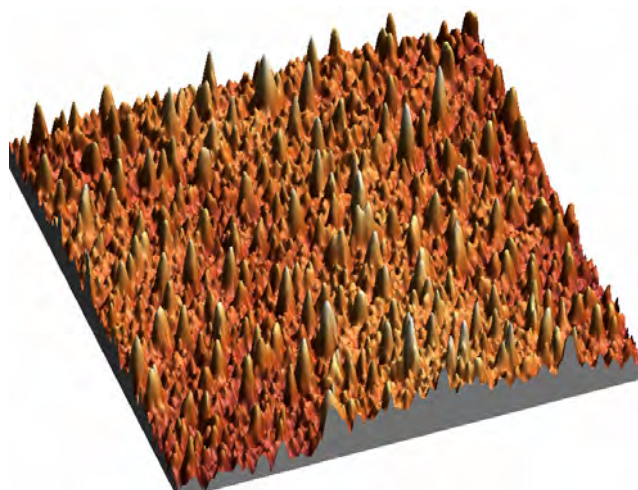


Рис. 8. АСМ- изображение поверхности покрытия медь—углеродные наночастицы

Введение в электролит наночастиц в количестве 0,5–15 г/л методом УЗ диспергирования привело к измельчению покрытия и уменьшению размера блоков мозаики с 33,4 до 29,5 нм при плотности тока 3 А/дм². Измельчение зерна осадка обусловлено, по-видимому, тем, что адсорбированные частицы препятствуют росту зёрен. При осаждении наночастицы включаются в металлическую матрицу и способствуют улучшению износостойкости покрытий. Наночастицы в виде сферы из атомов углерода, находясь на поверхности тонких трущихся материалов, выполняют роль смазки и снижают тем самым коэффициент трения. Износостойкость композиционных пленочных покрытий зависит от содержания наночастиц в электролите и в 2–4 раза превышает износостойкость обычных покрытий. Причинами увеличения износостойкости композиционных покрытий являются: измельчение структуры, более плотная упаковка кристаллов и увеличение опорной поверхности слоев за счёт сглаживания их рельефа.

Выводы

Таким образом, использование УЗ эффектов, возникающих в жидких средах, перспективно для получения наноструктурных материалов как при сонохимическом синтезе, так и при диспергировании наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов. Для повышения активности кавитации эффективно воздействие низкочастотным (НЧ) ультразвуком на кавитационную область, генерируемую высокочастотным (ВЧ) полем. В результате интерференции, а также возникновения комбинационных частот и расширения спектра результирующего поля увеличивается диапазон размеров пузырьков, вовлекаемых в кавитационный процесс. При УЗ диспергировании наночастиц в жидких средах эффективно создание микропотоков в пограничных слоях шликтинговского типа при высокой равномерности распределения УЗ давления в объеме среды.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Б08Р–115.

ЛИТЕРАТУРА

1. Agarwal A., Rea K., Wannaparhun S. and ets. Aluminum Based Nanostructured Composite Coatings: Processing, Microstructure and Wear Behavior // Surface Engineering in Materials Science. Warrendale, USA, 2003. P. 81–89.
2. Nanotechnology and Nanoelectronics. Materials, Devices, Measurement Techniques / Ed. by W.R. Fahrner. N.Y., Springer, 2005. 269 p.
3. Mason T.J., Lorimer J.P. Applied Sonochemistry: Used of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. Wiley, 2002. 314 p.
4. Leighton T.G. The Acoustic Bubble. London: Academic Press, 1994. 611 p.
5. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. London: Gordon @ Breach. 1996. 543 p.
6. Hiller R., Putterman S.J., Barber B.P. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence // Phys. Rev. Lett., 1992. V. 69. P. 1182–1184.
7. Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ultrasonic Sonochemistry, 2003. № 10. P. 47–51.

8. Harada H., Yoshida H., Kato H. The Intensity of MBSL and Chemical Power in Pure Water with Various Dissolved Gases at 2,4 MHz // Proceeding 11th Meeting of the European Society of Sonochemistry. June 1–5, 2008. La Grande-Motte, France, 2008. P. 163–164.
9. Dezhkunov N. V., Francescutto A., Ciuti P., Mason T. J., and *ets.* Enhancement of Sonoluminescence Emission from a Multibubble Cavitation Zone // Ultrasonics Sonochemistry, 2000. № 7. P. 19–24.
10. Abdel-Reihim M., Reif W. Effects of Ultrasonic Vibrations on the Dispersions of Elements in Melts // Metal, 1988. V. 37. № 9. P. 873-877.
11. Qi Q., Brenton G.J. Mechanism of removal of micron-sized particles by high-frequency ultrasonic waves // IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 1995. V.42. № 4. P. 619–629.
12. Ланин В.Л., Томаль В.С. Ультразвуковые технологии получения наноматериалов // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. 6. Часть 1. С. 269–271.

Поступила 09.02.10

Summary

Sonoluminescence amplification is experimentally shown at influence by low-frequency ultrasound on the cavitation area generated by high-frequency field. For dispersion nanoparticles in liquid environments effectively creation of microstreams in boundary layers at high uniformity ultrasonic pressure distribution.
