

Рисунок 3

Из представленных результатов следует, что модификация оксидами марганца частиц пористой алюмосиликатной керамики позволяет увеличить длительность фильтроциклов до 1,6 раз.

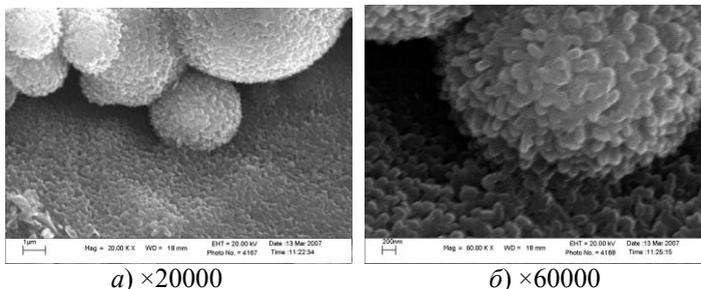
УДК 666. 3-022.532-026.564.3+661.862'022

Афанасьева Н.А., Петюшик Е.Е., Дробыш А.А.

ЭВОЛЮЦИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ БЕМИТА В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

БНТУ, Минск

Форма наночастиц бемита, формирующихся в процессе гидратационного твердения дисперсного алюминия, близка к сферической (рисунок 1) и не зависит от формы частиц исходного порошка. Средний размер кристаллитов составляет ~ 100 нм, а их количество в 1 мкм^2 поверхности композитной частицы ~ 20 . Система кристаллитов формирует нанопористую структуру с удельной поверхностью $81,30 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом нанопор $0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ и преобладающим диаметром $4,7$ нм.



a) ×20000
б) ×60000

Рисунок 1 – Микроструктура пористого композита $Al/Al(OH)_3$, синтезированного из порошка алюминия АСД-4 на компактной подложке

Из условия неустойчивого равновесия ($\partial(\Delta G)/\partial r = 0$ ($r=r_{кр}$)) [2], соответствующего максимуму изменения энергии Гиббса, можно найти критический радиус зародыша $r_{кр}$. После образования критического зародыша энергия Гиббса системы снижается и при некотором фиксированном размере частицы твердой фазы (для зародыша сферической формы) полный дифференциал энергии Гиббса системы достигает нуля – $\partial G = \partial[4\pi r^3(\mu_2 - \mu_1) + 4\pi r^2\sigma_{к-р}] = 0$ (где $\sigma_{к-р}$ – межфазная энергия на границе кристалл-раствор). В самопроизвольно протекающих процессах поверхностная составляющая энергии Гиббса (второе слагаемое) возрастает по мере увеличения площади (размера) кристаллита. Поэтому форма кристаллитов при прочих равных условиях стремится к равновесной сферической, обеспечивающей минимизацию поверхностной составляющей энергии Гиббса. В тоже время представляет значительный интерес формирование частиц анизотропной формы (пластин, нитей, игл и т.п.), обеспечивающих увеличение одновременно размера пор и удельной поверхности материала.

В настоящее время единственным эффективным методом формирования нанопорошков в промышленных масштабах являются растворные технологии, а нанопорошков с анизотропной формой частиц – темплатный синтез [1].

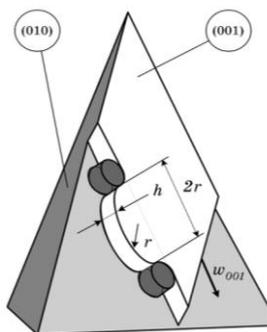


Рисунок 2 – Схема движения ступени роста через препятствие в виде пары адсорбированных частиц ингибитора на грани (001) кристалла кальцита [3]

НСК с точки зрения целенаправленного выращивания наночастиц рационально организовать с использованием ингибирования (торможения) роста кристаллов в определенных направлениях, то есть направленной кристаллизации.

В [3, 4] с целью предотвращения образования осадка из технологической воды в теплотехническом оборудовании детально изучен механизм ингибирования кристаллизации малорастворимых солей. Основная гипотеза автора состоит в констатации очевидного факта – в адсорбции молекул ингибитора, вводимого в технологическую воду, на фасетках – террасах роста кристаллов. Частицы примеси, адсорбированные на террасах, при встрече движущихся ступеней роста играют роль стопоров. Ступени роста в точках встречи

Применение темплатов в виде геометрических микрошаблонов на основе различных органических веществ обеспечивает пространственное ограничение роста кристаллитов из раствора и формирование мезопористого мезофазного материала (МММ).

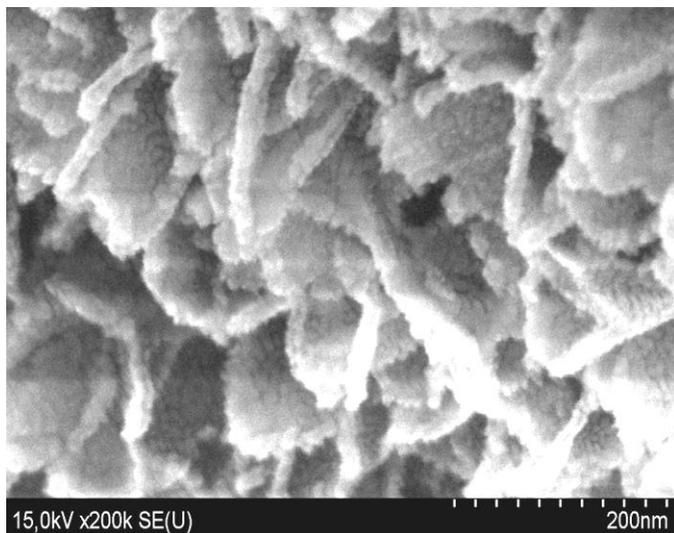
Однако темплатный синтез позволяет формировать только порошок, частицы которого представляют пористый агломерат наночастиц различной конфигурации, в то время как метод гидратационного твердения обеспечивает получение объемной наноструктурной пористой керамики, минуя стадию получения нанопорошка. Процесс формирования

с частицами примеси останавливаются, а участок ступени между частицами ингибитора изгибается и принимает форму кривой с радиусом кривизны r (рисунок 2). Образование на грани кристалла круглого двумерного зародыша радиусом r приводит к изменению объема кристалла на величину $\Delta V = \pi r^2 h$. Площадь поверхности кристалла изменяется на величину $\Delta S = 2\pi r h$, равную площади боковой поверхности зародыша. Поверхностная составляющая энергии Гиббса составит $\Delta G = 2\pi r h \sigma_{m-jc}$. То есть для встраивания структурной единицы в криволинейную ступень, необходимо преодолеть потенциальный барьер ΔG .

Адсорбция молекул органического вещества на поверхности растущей наночастицы бемита позволила авторам [5] добиться ориентированного роста наночастиц только на узких участках и избежать их агрегации. На рисунке 3 представлено СЭМ-фото НСК, синтезированного из ПАП-2 с ингибитором. НСК содержит наночастицы бемита не округлой, а игольчатой формы, которые имеют значительно большую площадь поверхности, по сравнению с композитом на рисунке 1. Кристаллиты ориентированы в пространстве не беспорядочно, а преимущественно в направлении их роста от исходной частицы алюминия, то есть от реакционной поверхности, – в объем раствора. В процессе твердения исходная частица ПАП-2 покрывается агрегатом наночастиц бемита в виде заостренных пластин толщиной 20–40 нм, шириной до 200 нм и длиной до 3 мкм. Количество наночастиц в 1 мкм^2 составляет ~ 55 , то есть более чем в 2 раза больше по сравнению с кристаллитами округлой формы.

Результаты исследований НСК из пудры ПАП-2 без ингибитора показали, что НСК представляет агломерат практически сферических наночастиц со средним размером ~ 100 нм (рисунок 4, а). При введении в раствор ингибитора и с увеличением его содержания форма наночастиц все больше удаляется от сферической (рисунок 4, б-г), они приобретают вытянутую в определенном направлении форму, их диаметр

уменьшается, а размер нанопор между кристаллитами существенно увеличивается.



×200000

Рисунок 3 – Микроструктура НСК, синтезированной из пигментной алюминиевой пудры ПАП-2 с применением ингибитора

Выраженная анизотропная форма наночастиц обусловлена по мнению авторов [6] реализацией механизма так называемого «скользящего» темплата, который в определенном смысле реализует процесс твердения в «скользящей» опалубке.

В процессе твердения и роста наночастиц происходит адсорбция частиц ингибитора на определенных поверхностях наночастицы непосредственно в процессе ее роста, в результате присоединение $AlOOH$ из раствора возможно только на свободные от ингибитора поверхности, что приводит к росту наночастицы анизотропной формы.

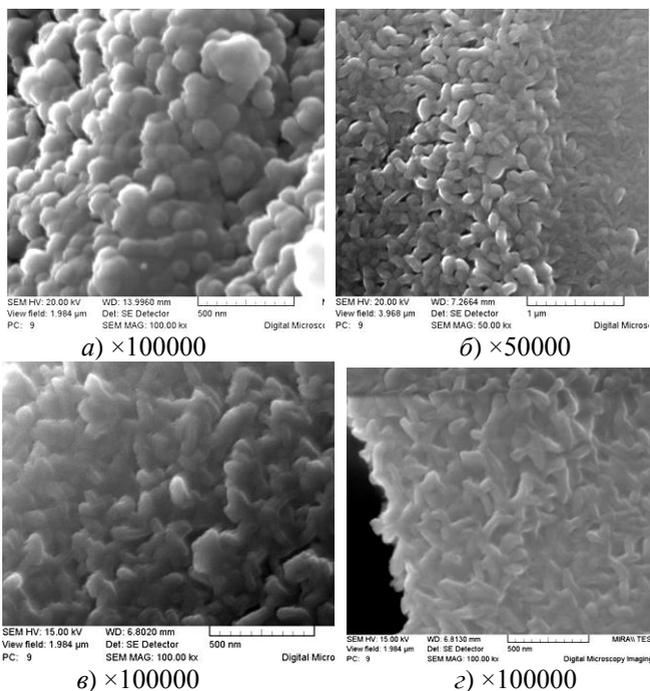


Рисунок 4 – Микроструктура НСК, синтезированной из пигментной алюминиевой пудры ПАП-2 без ингибитора (а) и в его присутствии (б-г) [6]

В качестве ингибитора использовали органические вещества из группы кетонов с общей формулой R_1-CO-R_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2004. – 442 с.
2. Ландау, Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1976. – Ч. 1. – 584 с.

3. Чаусов, Ф.Ф. К вопросу о механизме ингибирования кристаллизации органофосфатами / Ф.Ф. Чаусов. – Ижевск: Удмуртский НИЦ УрО РАН, УдГУ, 2004. – 76 с.

4. Чаусов, Ф.Ф. Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Теория и технические приложения: автореф. дисс. ... канд. химич. наук: 02.00.04 / Ф.Ф. Чаусов. – Ижевск, 2005. – 28 с.

5. Романенков, В.Е. Формирование новых пористых оксидно-металлических материалов с иерархической структурой на основе дисперсного алюминия / В.Е. Романенков [и др.] // Матер. 1 международной конференции «НАНО-2008». – С. 274.

6. Петюшик, Е.Е. Механизм ингибирования кристаллизации байерита при гидротермальном синтезе пористой наноструктурной керамики из пигментной алюминиевой пудры / Е.Е. Петюшик [и др.] // Порошковая металлургия: респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск: НАН Беларуси, 2010. – Вып. 33. – С. 166-176.

УДК 621.793

Гречихин Л.И.¹, Комаровская В.М.¹,
Латушкина С.Д.², Иващенко С.А.¹

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

¹ БНТУ, ² ФТИ НАН Беларуси, Минск

Для упрочнения и улучшения фрикционных свойств конструкционных материалов применяют разные способы формирования покрытий: газопламенный, газоплазменный, плазменно-вакуумные, лазерное легирование и др. В газопламенном, газоплазменном и лазерном легировании покрытие покрывается сравнительно толстым слоем жидкого материала.

В этом случае упрочняющий слой представляет собой сравнительно большую блочную структуру, формируемых кластерными образованиями.