

- Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Mavrin B.N., Aksenonov V.V., Bagramov R.H., Denisov V.N., Perezhogin I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 49 (in Russian).
5. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Mal'kov I.Yu., Titov V.M. // Chemical Physics Letters. 1994. V. 222. P. 343.
  6. Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Скрялева Е.А., Кульницкий Б.А., Пахомов И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 73;  
Serebryanaya N.R., Dubitskiy G.A., Blank V.D., Bagramov R.H., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Pakhomov I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2011. V. 54. N 7. P. 73 (in Russian).
  7. Lee Y.D., Blank V.D., Batov D.V., Buga S.G., Lee Y.-H., Nahm S., Ju B.-K. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. V. 7. N 2. P. 570.
  8. Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 6. С. 28.;  
Gogolinskiy K.V., Lvova N.A., Useinov A.S. // Zavodskaya Laboratoriya. 2007. V. 73. N 6. P. 28 (in Russian).
  9. Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N., Brydson R. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. N. 7. P. 074302.
  10. Ястребов С.Г., Иванов-Омский В.И. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 12. С. 1451;  
Yastrebov S. G., Ivanov-Omskiy V.I. // Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov. 2007. V. 41. N 12. P. 1451 (in Russian).
  11. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрялева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксенков А.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2011. № 3. С. 404;  
Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Mavrin B.N., Aksenonov V.V., Bagramov R.H., Denisov V.N., Perezhogin I.A. // Izv. Rus. Acad. Nauk. Ser. Khim. 2011. V. 3. P. 404 (in Russian).

УДК 661.666.411, 532.528.1

Л.В. Кашкина\*, О.П. Стебелева\*, Э.А. Петраковская\*\*, О.А. Баюков \*\*

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ

(\*Сибирский федеральный университет,

\*\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН)

e-mail: sfugeo@mail.ru, olessteb@rambler.ru

*В работе приведены результаты исследования на микро- и макроуровнях структуры и свойств кавитационно-активированного углеродосодержащего материала (КАУМ). Материал получен при гидродинамическом диспергировании древесной сажи за счет возникающих в воде высокоэнергетических кавитационных эффектов. Использовался гидродинамический генератор роторного типа – суперкавитационный миксер. Экспериментально доказано, что КАУМ может «работать» как наномодификатор в цементе, бетоне, серобетоне не менее эффективно, чем фуллерены, фуллереносодержащая сажа.*

**Ключевые слова:** гидродинамическая кавитация, фуллерены, сажи, наномодификаторы

### ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития углеродной промышленности – это поиск новых экологически-безопасных и энерговыгодных технологий для создания современных конструкционных материалов с использованием углеродных наноматериалов [1].

Известно, что гидродинамическое диспергирование сопровождается кавитационными эффектами в жидкости (гидродинамическая кавитация). Гидродинамическая кавитационная техноло-

гия относится к энерго-малозатратным, легко реализуемым технологиям, осуществляется без сжигания топлива. В качестве рабочих сред могут использоваться водные суспензии порошковых материалов. Ее составляющие – интенсивное турбулентное микроперемешивание, возникновение кавитационных микропузырьков, ударных волн вблизи схлопывающихся кавитационных микропузырьков (КМ), ударное действие кумулятивных микроструек при несимметричном коллапсе КМ. При схлопывании вокруг пузырьков и внутри возникают локальные области сверхвысоких давле-

ний и температур, как в горячей плазме ( $T_{\max} \sim 1000-15000$  К,  $P_{\max} \sim 1000$  МПа). Эта область, где могут происходить различные химические реакции и фазовые превращения диспергируемого материала [2]. Поэтому исследование последствий мощного кавитационного воздействия на углеродные материалы при их гидродинамическом диспергировании представляет большой научный и практический интерес.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидродинамическое диспергирование древесной сажи (ДС), которая находилась в виде твердой фазы в низкоконцентрированной водной суспензии, осуществлялось в генераторе роторного типа с двухлопастной крыльчаткой клиновидного профиля. Мощность двигателя 1 кВт, объем рабочей камеры  $3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>, частота вращения ротора 10000 об/мин. Время обработки взвеси от 30 до 90 секунд. Концентрация сажевого порошка – не более 5 масс. %.

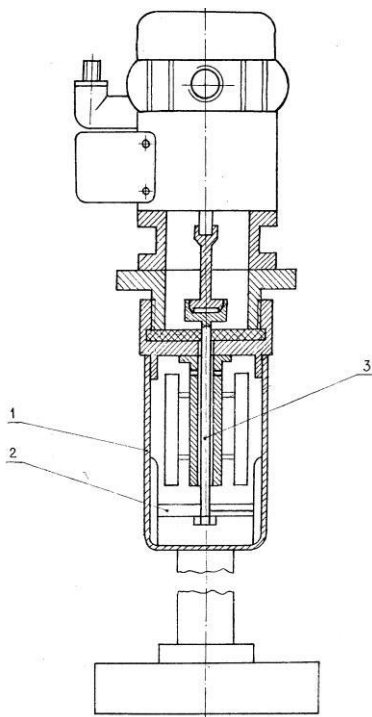


Рис. 1. Схема гидродинамического генератора роторного типа: 1 – рабочая камера; 2 – двухлопастная крыльчатка (ротор); 3 – вал ротора

Fig. 1. Scheme of hydrodynamic rotor mixer: 1 - working chamber, 2 - rotor, 3 - rotor shaft

После диспергирования водную суспензию разделяли на 2 фракции и высушивали в чашках Петри: фракция 1 – часть сажи, которая выпала в осадок (около 30% от начальной массы образца), и фракция 2 – сажа, оставшаяся в виде взвеси в водной суспензии, в качестве твердой фракции, содержащая КАУМ. Исследовали по-

рошки: КАУМ, КАУМ\*, КАУМ\*\* - только приготовленный порошок, спустя 1 месяц и 6 месяцев с момента приготовления.

Элементный состав ДС получен на рентгеновском флуоресцентном спектрометре S-4 Pioneer фирмы Bruker с точностью не хуже 0,001 % в зависимости от элемента. Средний размер сажевых частиц определялся из функции плотности распределения частиц по размерам, построенных по электронно-микроскопическим снимкам (микроскоп JEOL JEM-2100). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) снимались на спектрометре SE/X-2544 на частоте  $\nu = 9$  ГГц ( $\lambda = 3$  см), мессбауэровские спектры – на спектрометре MC1104Em при 20°C с источником  $Co^{57}(Cr)$ . Рентгеновский фазовый анализ (РФА) – измерения проведены на рентгеновском дифрактометре Advance D8. Синхронный термический анализ (СТА) образцов проведен на приборе ТГ-ДТА/ДСК STA 449 Jupiter фирмы NETZSCH (Germany).

Образцы цементного камня с добавкой КАУМ < 5 масс. % были приготовлены на основе портландцемента М-400 с водоцементным отношением (В/Ц) 30%. Измерения микротвердости образцов проводились на приборе ПМТ-3 через 28 суток после их приготовления. Изображение структуры цементного камня получено на микроскопе NanoEducator с увеличением 3000 раз.

Образцы бетона (портландцемент М-400, речной песок с размерами частиц 0,14-5мм, вода, В/Ц - 46%) с добавками древесной сажи, КАУМ фуллереносодержащей сажи приготавливались согласно ГОСТ 10180-90: бетон. Концентрация всех добавок одинакова, менее 1 масс.%. За эталон брался образец без добавки КАУМ. Прочность на сжатие образцов измерялась на приборе СИ-2-100 по стандартной методике [3].

Композиции серобетона были приготовлены при соотношении песка и серы (60:40)% с добавлением КАУМ до 5 масс.% таким образом, что общее соотношение песка и серы оставалось постоянным. Смесь песка, серы и КАУМ при постоянном перемешивании нагревалась до 140°C, выдерживалась 1 минуту и разливалась по формам. Исследование поверхности образцов серобетона выполнено на оптическом микроскопе HIROX KH-7700, микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав ДС: С – 94,585, Fe – 0,11%, остальное – примеси Na, Mg, Al, Ca и др. элементов. При диспергировании происходит уменьшение размера частиц: средний размер час-

тиц КАУМ на 15% меньше среднего размера частиц ДС.

Изменения на микроуровне структуры сажи в результате кавитационного воздействия при кратковременном гидродинамическом диспергировании изучались методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии.

Форма линии ЭПР образца ДС фиксирует наличие двух фаз, что связано с присутствием карбида железа. Форма спектров ЭПР КАУМ\* отличается (рис. 2 а, б) от исходной ДС. За счет уменьшения размеров частиц линия становится более однородной, изменяется величина g-фактора.

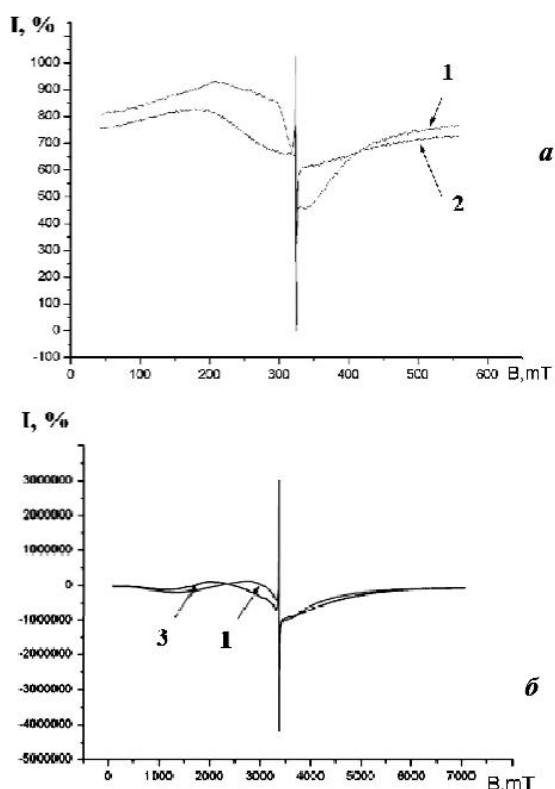


Рис. 2. ЭПР-спектр: а - исходная древесная сажа; б - кавитационно-активированный углеродосодержащий материал (КАУМ) 1- 293К; 2- 77К; 3- 120К

Fig. 2. ESR-spectrum: а - initial wood soot, б - cavitation activated carbon-containing material (CACM). 1-293K; 2- 77K; 3- 120K

Таблица 1

Значения g-фактора и g-фактора радикала углерода для ДС и КАУМ

Table 1. The g-factor and the g-factor of carbon radical for wood soot and CACM

Образец	T, K	g-фактор	g-фактор радикала углерода
Исходная древесная сажа	293	2,03057	2,0023
	120	2,413	
КАУМ*	293	2,256	2,00327
	120	2,026	
КАУМ**	293	2,275	2,00336
	120	2,02	

Значения g-фактора и g-фактора радикала углерода для ДС и КАУМ приведены в табл. 1. Изменение g-фактора радикала углерода КАУМ\*\* по сравнению с древесной сажей и с КАУМ\* обусловлено изменением электронной структуры углеродной матрицы, в которой находятся примеси частиц железа. Изменяется связь ранее свободного в древесной саже электрона с матрицей.

Мессбауэровские спектры хорошо аппроксимируются двумя дублетами и одним синглетом. Мессбауэровские параметры, полученные в этом представлении, приведены в табл. 2. Величина химического сдвига позиций 1 характерна для соединений железа с углеродом, типа карбидов железа. Величина химического сдвига позиций 2 характерна для кислородных соединений железа с октаэдрической координацией. В КАУМ\* новых фаз железа не обнаружено. В ряду «исходная древесная сажа – фракция 1 – КАУМ» происходит перераспределение заселенности фаз. Уменьшается доля заселенности карбидной фазы и увеличивается доля кислородной фазы железа.

Таблица 2

Параметры Мессбауэровских спектров (IS – измеренный химический сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe; QS – квадратное расщепление; W – ширина линии поглощения; A – долевая заселенность позиции железом)

Table 2. Parameters of Mossbauer spectra (IS-isomeric chemical shift with respect to  $\alpha$ -Fe; QS – quadrupole split; W-width of absorption line; fractional population of iron position)

	№ позиции	IS, $\pm 0.005$ мм/с	QS, $\pm 0.02$ мм/с	W, $\pm 0.02$ мм/с	A, $\pm 0.03$
Исходная древесная сажа	1	0.117	0.58	0.24	0.67
	2	0.331	0.96	0.31	0.33
Фракция 1	1	0.124	0.58	0.31	0.54
	2	0.382	0.88	0.50	0.46
КАУМ*	1	0.165	0.68	0.37	0.29
	2	0.356	0.87	0.43	0.71

Спектр РФА образца древесной сажи – широкая линия, характерная для рентгеноаморфного образца. Спектры РФА КАУМ, КАУМ\* и КАУМ\*\* идентичны, но отличаются от спектров РФА для ДС появлением на фоне широкого гало слабых, но хорошо разрешенных узких пиков, характерных для кристаллических фаз. В табл. 3, 4 приведены экспериментальные значения  $d_{hkl}$  для КАУМ, полученных из спектров РФА и величины  $d_{hkl}$  для  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , взятые из картотеки ASTM (American Society for Testing Materials).

Из сравнения значений  $d_{hkl}$  можно заключить с определенной долей вероятности, что узкие

пики на фоне широкого гало в спектрах РФА для КАУМ – линии фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Т.е. КАУМ – это углеродный материал, в котором в небольших концентрациях содержатся фуллерены.

Таблица 3

Значения межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  для  $C_{60}$  и КАУМ

Table 3. Values of inter plane distances  $d_{hkl}$  for CASM and  $C_{60}$

Табличные данные ASTM $C_{60}$						Экспериментальные данные	
47-0787 (1990)		43-0995 (1991)		44-0558 (1994)		КАУМ	
$d_{hkl}$	$I$	$d_{hkl}$	$I$	$d_{hkl}$	$I$	$d_{hkl}$	$I$
4,28	65	4,25	63	4,27	70	4,29	90
3,18	10	3,16	10	3,16	14	3,16	9
2,90	5	2,89	8	2,89	10	2,88	8
2,74	5	2,71	8	2,73	9	2,75	5
-	-	-	-	2,50	1	2,52	4

Таблица 4

Значения межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  для  $C_{70}$  и КАУМ

Table 4. Values of inter plane distances  $d_{hkl}$  for CASM and  $C_{70}$

Табличные данные ASTM $C_{70}$				Экспериментальные данные	
48-1206 (2000)		00-055-1908 (2004)		КАУМ	
$d_{hkl}$	$I$	$d_{hkl}$	$I$	$d_{hkl}$	$I$
4,32	11	-	-	4,29	8
3,35	18	3,35	37	3,35	8
-	-	3,05	25	3,07	10
2,88	4	2,88	16	2,88	8

На кривой ДСК (рис. 3) для КАУМ\* наблюдаются два эндоэффекта ( $T=82^{\circ}C$ ,  $253^{\circ}C$ ) с потерей массы ( $\Delta m=8,81\%$  и  $2,8\%$  соответственно). Первый эндопик обусловлен потерей гигроскопической воды, он присутствует и на кривой ДСК исходного сажевого образца. Второй эндоэффект возникает при потере связанной воды. Такого пика на кривых СТА для древесной сажи нет. Для КАУМ\*\* второй эндопик находится при  $130^{\circ}C$ , что на  $120^{\circ}C$  ниже, чем в КАУМ\*, потеря массы также меньше ( $\Delta m=2\%$ ). Ширина пика значительно больше, чем в КАУМ\*.

Температура начала окисления углеродной части КАУМ\* лежит в более низком интервале в сравнении с ДС, пик экзоэффекта приходится на  $379^{\circ}C$ , что на  $100^{\circ}$  ниже, чем в ДС. Остаточная масса образца КАУМ\* при температуре выше

$900^{\circ}C$  составляет  $13\%$  от общего веса образца вместо  $24,2\%$  для исходной сажи. Скорость изменения массы КАУМ\* в интервале ( $280-890^{\circ}C$ ) изменяется несколько раз. Это является свидетельством сложной структуры КАУМ\*.

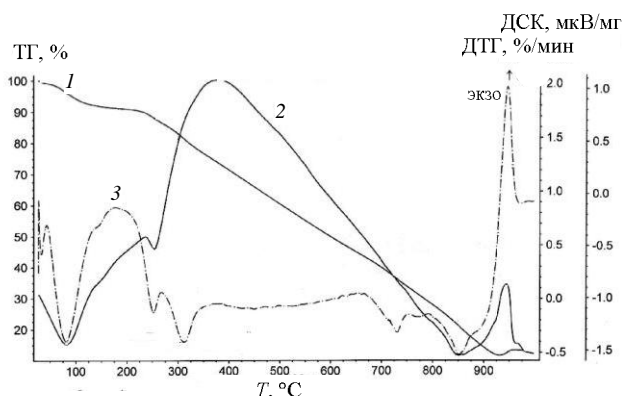


Рис. 3. Кривые СТА КАУМ\*: 1 - термогравиметрическая; 2 - дифференциальная термовесовая; 3 - дифференциальная сканирующая колориметрии  
Fig. 3. Curves of synchronous thermal analysis (STA) CASM: 1 - TG curve, 2 - DTG curve, 3 - DSC curve

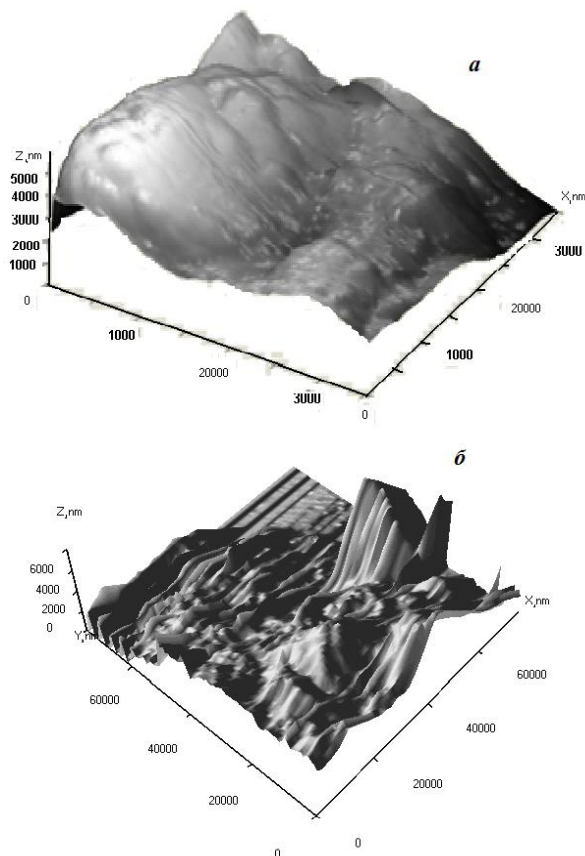


Рис. 4. Структура цементного камня: а - без КАУМ; б - с КАУМ\*

Fig. 4. Structure of cement stone: а - with CASM, б - no CASM

КАУМ ведет себя как активный наномодификатор в различных материалах [4, 5]. Обнаружено, что при добавления КАУМ в состав це-

ментного камня в количестве <1 масс. % величина микротвердости возрастает в 1,7 раза по сравнению с образцом цемента без КАУМ. Кроме того, добавление КАУМ приводит к появлению фибриллярной структуры цементного камня (рис. 4).

Добавление в бетон КАУМ\* привело к увеличению прочности на сжатие на 58%, а добавка КАУМ\*\* – на 50%. Использование в качестве наномодификаторов древесной сажи и фуллереносодержащей сажи с той же концентрацией при тех же условиях также приводит к увеличению прочности бетона на сжатие на 30 и 53 % соответственно.

Микротвердость образца серобетона с КАУМ\* больше по сравнению с эталоном. Однако, если КАУМ в образце менее 1 масс.%, то микротвердость увеличилась более чем на 35%, а если содержание КАУМ\* больше 1% масс., то только на 16%. Оптические исследования поверхности образцов серобетона показали, что КАУМ\* в качестве наномодификатора увеличивает трещиностойкость серобетона.

#### ВЫВОДЫ

В результате комплексного исследования получено, что материал КАУМ имеет нормальный закон распределения размеров частиц и средний размер частиц КАУМ меньше, чем средние размеры исходной сажи. С помощью методов ЭПР и мессбаэровской спектроскопии было продемонстрировано влияние интенсивного воздействия кавитации на электронную структуру углерода – повышение дефектности углерода, изменение g-фактора. При кавитационном воздействии происходят разрушающие процессы с железом, входящим в состав сажи в виде примеси – окислительные процессы. По данным СТА показано присутствие связанной воды в КАУМ, которая испаряется при температуре (130-300)°С.

На примере древесной сажи показано, что, благодаря возникающим высокоэнергетическим кавитационным эффектам при гидродинамическом диспергировании углеродных материалов, возможно получение эффективных углеродных наномодификаторов, аналогичных фуллеренам и фуллереносодержащей саже.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011 г).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Щенников Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 29-33; Yudina T.F., Ershova T.V., Beilyina N.Yu., Smirnov N.N., Bratkov I.V., Shchennikov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. T. 55. N 6. P. 29-33 (in Russian).
2. Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф. Кавитационная технология. Красноярск: КГУ. 1990. 200 с.; Ivchenko V.M., Kulagin V.A., Nemchin A.F. The cavitation technology. Krasnoyarsk: KGU. 1990. 200 p. (in Russian).
3. Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Кулагин В.А. Патент РФ № 2010121108/28(029986). 2011; Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Kulagin V.A. Patent of the Russian Federation N 2010121108/28(029986). 2011 (in Russian).
4. Стебелева О.П. Кавитационный синтез наноструктурированного углеродного материала. Дис. ... к.т.н. Красноярск.: Сибирский федеральный университет. 2011. 132 с.; Stebeleva O.P. Cavitation synthesis of nano-structured carbonaceous materials. Dissertation for degree of Candidate on technical sciences. Krasnoyarsk. SFU. 2011. 132 p. (in Russian).
5. Кашкина Л.В., Кулагин В.А., Стебелева О.П., Лихачев Д.С., Петраковская Э.А. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2011. Т. 4. N 3. С. 310-325;
6. Kashkina L.V., Kulagin V.A., Stebeleva O.P., Likhachev D.S., Petrakovskaya E.A. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2011. V. 4. N 3. P. 310-325 (in Russian).