

## Ультразвуковые распылители наноматериалов

**Хмелёв В.Н., Шалунов А.В., Хмелёв М.В., Генне Д.В.**

Бийский технологический институт (филиал) государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова"

г. Бийск, ул. Трофимова, 27

**Аннотация.** В статье рассмотрена проблема создания перспективных средств ультразвукового распыления наноматериалов. Описаны конструкции разработанных ультразвуковых распылителей и даны рекомендации по их практическому применению.

### 1. Введение

Мелкодисперсное распыление материалов для получения наноразмерных частиц, различных гранул или аэрозолей (распылительная сушка суспензий наночастиц, распыление аэрозолей, содержащих наночастицы лекарственных препаратов для обеззараживания помещений или быстрого введения в кровь через альвеолы легких), нанесения наноразмерных материалов в виде пленок и износостойких, энергосберегающие или лекарственных покрытий находит все более широкое распространение.

Необходимость мелкодисперсного распыления и высокие требования к материалам и продуктам на их основе предъявляет повышенные требования к способам и средствам практического распыления.

Известные достоинства ультразвукового распыления, к которым относятся: возможность мелкодисперсного и равномерного распыления, монодисперсность получаемых капель распыла, возможность мелкодисперсного распыления высоковязких материалов, содержащих наночастицы без предварительного снижения вязкости при помощи растворителей, отсутствие необходимости в распыливающем агенте, низкая энергоемкость и высокая производительность процесса способствуют его широчайшему распространению при решении различных задач в области нанотехнологий [1,2,3].

Для создания практических образцов ультразвукового оборудования, способного реализовать все достоинства ультразвукового распыления применительно к решению проблем нанотехнологических производств в Бийском технологическом институте реализованы и реализуются в настоящее время ряд проектов, направленных на исследование процессов распыления различных материалов в различных условиях и выявление оптимальных режимов ультразвукового воздействия при формировании дисперсных систем с заданными характеристиками. Реализуемые проекты находят широкую поддержку, как со стороны государства (исследования выполнялись по Гранту Президента РФ и выполняются в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»), вузов и научных учреждений страны (МГУ, Черноголовка), так и со стороны частных Заказчиков (Ангиолайн), в том числе - зарубежных (Sudo).

В основу всех создаваемых ультразвуковых распылителей положен единый метод высокопроизводительного распыления в слое жидкости, находящейся на твердой колеблющейся поверхности. Конструктивно каждый ультразвуковой распылитель выполняется из ультразвуковой колебательной системы – форсунки с колеблющейся распылительной поверхностью специальной формы, электронного генератора, предназначенного для питания колебательной системы и устройства подачи жидкости на распыляющую поверхность.

В зависимости от области применения, необходимой производительности распыления и вязкости распыляемой жидкости, разработанные распылители делится на три основные группы.

Первая группа это высокопроизводительные ультразвуковые распылительные аппараты низкочастотного ультразвукового (от 20 до 44 кГц) диапазона, представленные на рисунке 1.



Рисунок 1 – Высокпроизводительные ультразвуковые распылители низкочастотного диапазона

Ультразвуковая колебательная система таких распылителей выполнена традиционной схеме преобразователя Ланжевена [3], в котором суммарная волновая длина частотопонижающей накладкой, двух пьезоэлектрических кольцевых элементов и рабочей накладки – концентратора, соответствует половине длины волны формируемых колебаний. Концентратор выполнен в виде стержня ступенчато переменного диаметра, причем форма и размеры ступеней определяются требуемыми значениями усиления и размера излучающей поверхности. Созданная полуволновая конструктивная схема позволяет объединить четвертьволновой пьезоэлектрический резонансный преобразователь и четвертьволновой концентратор механических ультразвуковых колебаний, заканчивающийся рабочим окончанием, имеющим распылительную поверхность заданной площади и формы. Применение четвертьволнового концентратора позволяет обеспечить не только формирование ультразвуковых колебаний, но и их усиление до значений, достаточных для обеспечения процесса распыления [наш патент].

Для увеличения амплитуды колебаний излучающей поверхности возможно конструктивное выполнение рабочей накладки в виде концентратора трехчетвертьволновой длины и тогда вся колебательная система будет иметь размер, равный двум половинам длины волны.

Размер и форма распылительных поверхностей определяются с учетом обеспечения заданной производительности распыления, формирования поверхности с определенным углом наклона конической поверхности распыления для формирования факела распыления заданной формы и определения количества и месторасположения отверстий для подачи жидкости на поверхность распыления.

Изменения угла наклона конической поверхности распыления обеспечивает формирование факела заданной формы. На рисунке схематично изображен процесс отрыва капли (т.е. процесс распыления) от пленки жидкости, покрывающей конусообразную поверхность распыления.

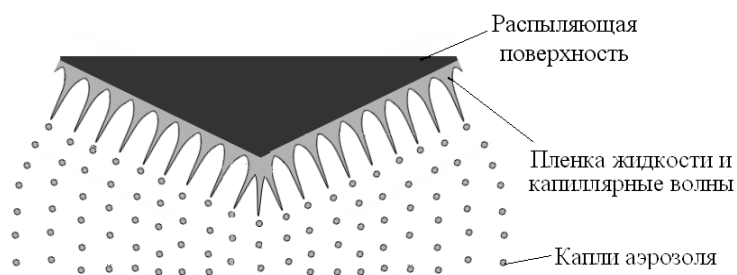


Рисунок 2 – Формирование факела распыления

Образование капель распыляемой жидкости происходит с гребней капиллярных волн, формируемых взрывающимися на распылительной поверхности кавитационными пузырьками. Капиллярные волны всегда

## XII Международная конференция - семинар молодых специалистов по микро- и нанотехнологиям и электронным устройствам EDM' 2011

направлены перпендикулярно границе раздела сред (в рассматриваемом случае сред жидкость–газ) и в силу своих малых размеров мало подвержены влиянию гравитационных сил. Поэтому, отрыв капель жидкости при ее распылении и происходит перпендикулярно поверхности распыления и не зависит от угла ее наклона.

Зависимость увеличения факела распыления относительно диаметра поверхности распыления от угла распылителя на некотором расстоянии от поверхности распылителя (например,  $h = 1,8$  м) представлена на рисунке 4

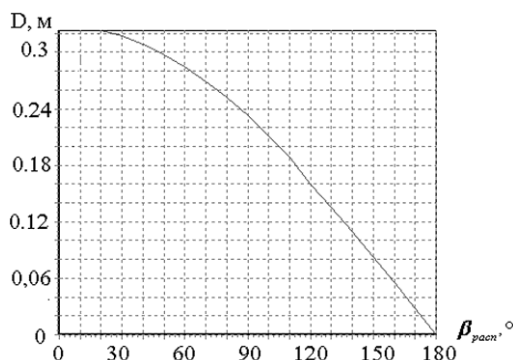


Рисунок 4 – Зависимость диаметра факела распыления от угла распылителя

Место расположения и количество отверстий на распыляющей поверхности определяется из условия обеспечения ее равномерного покрытия слоем распыляемой жидкости. Жидкость, вытекающая из отверстия под действием ультразвуковых колебаний, распределяется по поверхности распыления и занимает некоторую, вполне определенную площадь, которая зависит от поверхностного натяжения жидкости, угла распылителя и амплитуды ультразвуковых колебаний.

Таким образом, если площадь, занимаемая жидкостью после ее растекания, оказывается недостаточной (т.е. не вся поверхность распыления покрыта жидкостью), то на поверхности распыления необходимо выполнить дополнительные отверстия для подачи жидкости.

Для определения оптимальных размеров и формы распылительной поверхности создана методика [книга], позволяющая рассчитывать все параметры формы поверхности распыления колебательной системы, необходимые для изготовления ультразвукового распылителя жидкостей, формирующего факел распыления заданной формы. Для практического использования созданных распылителей и обеспечения максимальной производительности распыления, разработаны способы измерения основных параметров формируемого аэрозоля.

На рисунке 5 показана зависимость среднего диаметра формируемых капель от рабочей частоты распылителя, фото создаваемого распыла и вид капель распыленной жидкости.

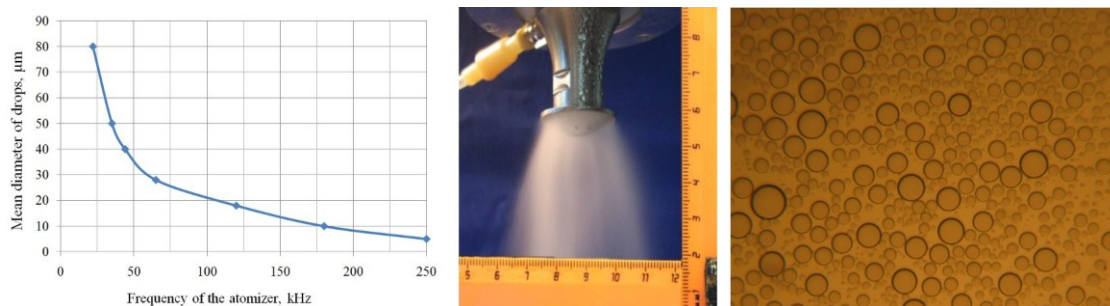


Рисунок 5 – Зависимость среднего диаметра формируемых капель от рабочей частоты распылителя

Первая группа ультразвуковых распылительных аппаратов обеспечивает формирование аэрозолей со следующими характеристиками: средний диаметр формируемых капель распыляемой жидкости лежит в пределах от 80 до 30 мкм, определяется рабочей частотой распылителя (от 22 до

44 кГц), производительность распыления до 15 мл/сек (нормируется по воде) при вязкости распыляемых жидкостей до 30 сСт. Рассматриваемая группа распылителей характеризуется высоким КПД, возможностью использования сменных распылительных инструментов различной формы, позволяет формировать факел распыления практически любой формы.

Наиболее эффективно применение низкочастотных распылителей для нанесения покрытий, содержащих наночастицы и распылительной сушки наноматериалов.

Относительно большой размер частиц формируемого аэрозоля (30...80) мкм является основным недостатком распылителей первой группы, ограничивающим область их применения и обуславливающий разработку и применение распылителей, способных обеспечить формирование аэрозолей со средним размером частиц менее 30 мкм. Очевидным путем развития ультразвуковых распылителей является увеличение частоты колебаний распылительной поверхности.

Поэтому, ко второй группе относятся высокочастотные ультразвуковые распылительные аппараты со средней производительностью.

Конструкция таких распылителей представлена на рисунке 6. Отличительной особенностью является то, что толщина каждого пьезоэлектрического элемента выбрана равной четверти длины волны формируемых колебаний в пьезоматериале, т.е. суммарная длина двух пьезоэлектрических элементов соответствует половине длины волны. Таким образом, два пьезоэлемента представляют собой самостоятельный ультразвуковой электроакустический преобразователь, обеспечивающий формирование ультразвуковых колебаний с необходимой рабочей частотой.

Для того, что бы обеспечить необходимое сжатие двух пьезоэлектрических элементов в виде дисков с центральным отверстием используется металлическая шпилька и торцевая стягивающая накладка.

Для обеспечения работы всей колебательной системы на резонансной частоте пьезокерамических элементов, резонансная частота торцевой стягивающей накладки должна соответствовать частоте преобразователя. Это достигается за счет того, что толщина торцевой стягивающей накладки соответствует половине длины волны колебаний в материале накладки, т.е. ее резонансная частота соответствует частоте преобразователя.

Продольный размер концентратора соответствует резонансной частоте пьезоэлементов, т.е. он выполнен равным одной или двум полуволнам формируемых колебаний в материале накладки.



Рисунок 6 – Внешний вид высокочастотных распылителей

Для уменьшения механических напряжений, возникающих в местах переходов, концентратор имеет плавные радиальные или экспоненциальные переходы в середине каждого полуволнового участка. Плавные переходы снижают зависимость резонансной частоты от нагрузки, что позволяет обеспечить работу колебательной системы в оптимальном режиме – т.е. всегда на резонансной частоте.

Основное достоинство ультразвуковых распылительных аппаратов данной группы заключается в том, что благодаря использованию пьезоэлектрических элементов большей толщины возможно получить их большее относительное расширение, т.е. обеспечить на преобразователе большую амплитуду колебаний при одинаковых прикладываемых напряжениях. Это, в свою очередь позволяет, при использовании концентратора, для дальнейшего усиления, либо уменьшить коэффициент его усиления, исключив проблемы, связанные с применением ступенчатых переходов, либо получить те

же амплитуды, но на большей поверхности излучения, либо получить на поверхности излучения, большие амплитуды, обеспечив распыление вязких жидкостей. Таким образом, выбор соответствующей толщины пьезокерамических кольцевых элементов позволяет создать систему с необходимой частотой распыления и обеспечить требуемый размер формируемых капель жидкости.

Вторая группа ультразвуковых распылительных аппаратов обеспечивает формирование аэрозолей со следующими характеристиками: при рабочей частоте распылителей в пределах от 130 до 250 кГц, средний диаметр формируемых капель распыляемой жидкости лежит в пределах от 15 до 5 мкм, Производительность распыления не превышает 0,5 мл/сек при вязкости распыляемых жидкостей до 10 сСт.

Основными областями применения распылителей второй группы являются: нанесение прецизионных покрытий, например покрытий из антибиотиков на искусственные сердечные сосуды, получение наноматериалов путем распыления исходных материалов.

Таким образом, при использовании высокочастотных распылителей возможно получение наноматериалов непосредственно из материала распыляющей поверхности распылителя за счет ее кавитационного разрушения. На рисунке 7 показана временная зависимость количества и форма наночастиц, образующихся при кавитационном разрушении титанового сплава.

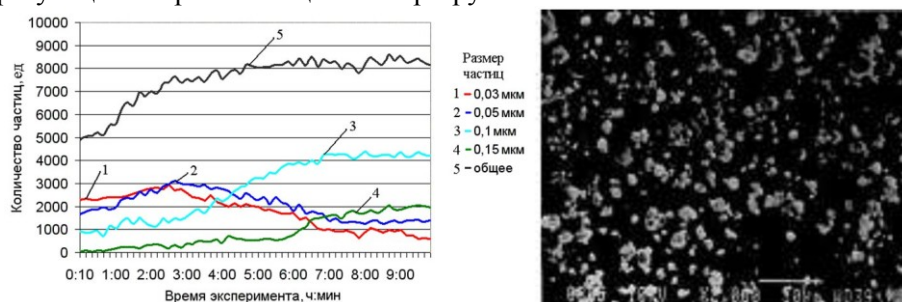


Рисунок 7 – Зависимость количества от времени ультразвукового воздействия и форма генерируемых частиц

Для регистрации частиц использован оптический счетчик в жидкости с четырьмя каналами: 30, 50, 100, 150 нм фирмы Particle measuring systems. Установлено, что на начальной стадии кавитационной эрозии количество формируемого материала незначительно и регистрируются мелкие, в основном равноосные частицы. На второй, стационарной стадии кавитационного разрушения, формируются частицы по размеру в два и более раз превосходящие частицы, образующиеся на первой стадии. При этом количество «мелких» частиц уменьшается (см. рисунок 8), а образующиеся наночастицы оказываются заключенными в капли распыляемой жидкости, что позволяет осуществлять эффективную инкапсуляцию одних наноматериалов другими.

К недостаткам распылителей второй группы следует отнести малую производительность распыления и невозможность их использования для распыления высоковязких жидкостей.

В связи с этим возникла потребность в создании новой группы распылителей, способных сочетать достоинства распылителей обеих групп, обеспечивая возможность мелкодисперсного распыления высоковязких жидкостей.

Поэтому, к третьей группе относятся низкочастотные распылители, характеризующиеся относительно малой производительностью, но способные обеспечивать распыление высоковязких материалов.

Внешний вид такого оборудования показан на рисунке 8. На рисунке 8: 1 – распылительная камера; 2 – внутренний объем распылительной камеры; 3 – распылительная игла; 4 – каналы для подачи распыляемой жидкости и транспортирующего газа; 5 – концентратор; 6 – пьезоэлементы; 7 – отражающая накладка.

Распылитель включает в себя ультразвуковую колебательную систему, электронный генератор ультразвуковой частоты для питания УЗКС, систему подачи и регулирования расхода распылительной жидкости, компрессор с регулятором давления, обеспечивающий стабильный поток

воздуха для выноса аэрозоля из внутренней распылительной камеры к рабочему окончанию распылительной иглы.

В основу работы рассматриваемой группы распылителей положен принцип «двойного» распыления. Его суть заключается в следующем: распыляемая жидкость подается в распылительную камеру, на которую накладываются колебания ультразвуковой частоты, и она распыляется с колеблющейся поверхности дна и стенок камеры. Сформированный в результате первичного распыления аэрозоль выносится из камеры воздушным потоком через внутренний канал распылительной иглы, которая механически соединена со стенкой колеблющейся камеры и совершает сложные продольно - изгибные колебания с максимальной амплитудой на свободном конце иглы. На внутренних стенках распылительной иглы и на ее свободном конце (торцевом срезе) происходит вторичное распыление частиц жидкости. Вторичное распыление капель аэрозоля приводит к дополнительному уменьшению среднего размера получаемого аэрозоля. Кроме того применение тонких распылительных трубок позволяет сформировать узконаправленный поток аэрозоля.

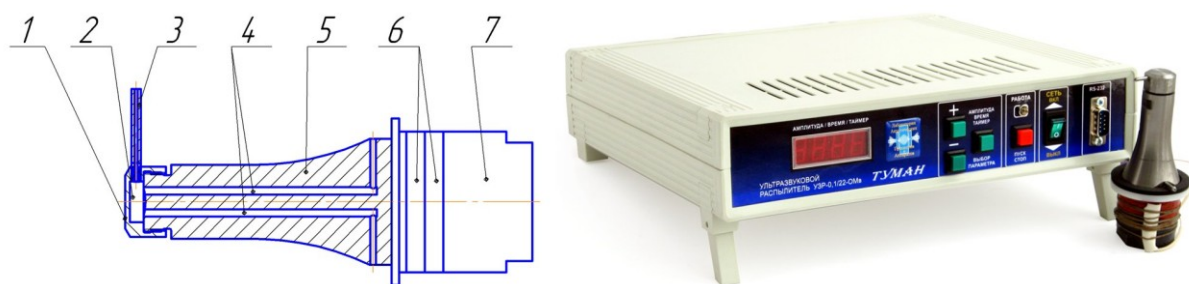


Рисунок 8 – Ультразвуковые распылители высоковязких жидкостей

Отличительной особенностью такой колебательной системы является выполнение двух каналов - один из которых предназначен для подачи распыляемой жидкости, а второй - для подачи транспортного газа. Введение распыляемой жидкости и транспортирующего газа осуществляется в минимуме ультразвуковых колебаний системы и поэтому не влияет на работоспособность и параметры системы. Выход каналов на колеблющейся поверхности, во внутреннем объеме распылительной камеры обеспечивает первичное распыление. Небольшой объем распылительной камеры позволяет исключить коагуляцию первичного аэрозоля и обеспечивает подачу его в распылительную иглу, закрепленную в стенке распылительной камеры [Можно ссылку на нашу статью].

Воздушный поток обеспечивает подачу первичного аэрозоля, образовавшегося в распылительной камере, на внутренние стенки и торцевой срез распылительной иглы для выноса аэрозоля

Предложенное конструктивное решение позволяет достичь следующих характеристик распыления: диапазон частот от 20 до 60 кГц, максимальная производительность – 0,2 мл/сек., средний диаметр формируемых капель от 10 до 20 мкм.

Практически реализованное оборудование предназначено для распыления вязких и высоковязких (до 60 сСт) жидкостей и наноматериалов, например, для спектрального исследования их состава.

Применение двукратного распыления обеспечивает получение частиц высоковязких жидкостей, соответствующих по размерам высокочастотному распылению.

Таким образом, созданные ультразвуковые распылители различных функциональных групп и различного назначения уже сегодня позволяют решить многие технологические задачи, а в будущем станут незаменимым рабочим инструментарием современной nanoиндустрии, обеспечивающим эффективное формирование новых материалов и их практическое применение.

Список литературы:

XII Международная конференция - семинар молодых специалистов по микро- и нанотехнологиям и электронным устройствам EDM' 2011

---

1. Preparation of Biopolymers Nanoparticles by Ultrasound Atomization. Kuan Wei Lee Manousakas, I. Shyh Ming Kuo Shwu Jen Chang. Bioinformatics and Biomedical Engineering , 2009. ICBBE 2009. 3rd International Conference.
2. Production of biodegradable nano and micro particles via ultrasonic atomization for biopharmaceutical delivery. Gareth M. Forde, James Friend. Proceedings of the 2006 WSEAS Int. Conf. on Cellular & Molecular Biology, Biophysics & Bioengineering, Athens, Greece, July 14-16, 2006 (pp128-130).
3. Ultrasonic atomization of liquids. Vladimir N. Khmelev, Andrey V. Shalunov, Anna V. Shalunova. Barnaul: AltGTU, 2010. – 271 p.
4. Ultrasonic multipurpose and specialized devices for an intensification of technological processes in the industry. Vladimir N. Khmelev, Andrey V. Shalunov [and others]. – Barnaul: AltGTU, 2007. – 416 p.