

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
CHEMIJOS INSTITUTAS

Tatjana Maliar

GELEŽIES DALELIŲ SINTEZĖ VANDENS IR
ALYVOS TERPĖSE IR JŲ TAIKYMAS TRIBOSISTEMOSE

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius 2012

Disertacija rengta 2008–2012 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

2007–2008 m. – doc. dr. Ernestas Gaidamauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

2008–2011 m. – prof. dr. Henrikas Cesiulis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P)

PADĖKA

Norėčiau nuoširdžiai padėkoti darbo vadovui prof. dr. Henrikui Cesiuliui už pasiūlytą įdomią temą, suteiktas žinias, idėjas, vertingus patarimus, skirtą brangų laiką, kantrybę bei nuolatinį skatinimą tobulėti. Taip pat norėčiau padėkoti už paskatinimą pasinaudoti galimybe išvykti pagal Erasmus mokimosi vizitų neakademinėse organizacijose programą į Leuveno Falex Tribology NV įmonę. Esu dėkinga Falex Tribology NV įmonės vadovui dr. Dirkui Drees už galimybę atlikti praktiką ir palankias sąlygas dirbti. Dėkoju inžinieriui dr. Satishui Achanta už turiningas mokslines diskusijas ir visokeriopą pagalbą analizuojant gautus keturių rutulių bei MUST tribologinius duomenis. Dėkoju kolegoms ir darbuotojams iš Fizikinės Chemijos katedros už jų palaikymą ir rūpestį. Dėkoju prof. habil. dr. Juozui Padgurskui ir prof. habil. dr. Vyteniui Jankauskui už keturių rutulių tribologinius tyrimus, dr. Igoriui Prosyčevui už rentgeno spindulių difrakcijos spektrų užrašymą ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimus.

Dalį darbe atliktų tyrimų buvo įmanoma vykdyti gavus finansinę Lietuvos valstybinio mokslo ir studijų fondo paramą projektui „Magnetinių nanodalelių suspensijų tribosistemoms kūrimas ir tyrimas“ (B-34/2008-2010).

Ir labai dėkoju tėvams bei visiems draugams už jų paramą, kantrybę, supratingumą ir meilę.

TURINYS

1. ĮVADAS	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA	10
2.1. Geležies nanodalelių savybės ir pritaikymo sritys.....	10
2.2. Nanodalelės tribologijoje.....	12
2.3. Metalų ir metalų oksidų nanodalelių sintezės metodai.....	18
2.4. Metalinių nanodalelių apsauga nuo oksidacijos ir stabilizavimas.....	30
3. EKSPERIMENTŲ METODIKA.....	45
3.1. Medžiagos ir tirpalai	45
3.2. Tiriamųjų alyvų ir jų pagamintų suspensijų kinematinės klampos matavimai.....	46
3.3. Elektrocheminiai matavimai.....	46
3.4. Dalelių dydžio įvertinimas dinaminio šviesos išbarstymo metodu	47
3.5. Fe dalelių korozijos alyvose įvertinimas fotokolorimetriniu metodu.....	47
3.6. Rentgeno difrakcijos spektroskopija ir skenuojanti elektroninė mikroskopija.....	48
3.7. Tribologiniai alyvų ir jų suspensijų tyrimai.....	48
3.7.1. Gautų tribosistemų tyrimai esant didelėms apkrovoms naudojant keturių rutulių testą.....	49
3.7.2. Gautų tribosistemų tyrimai esant mažoms apkrovoms MUST mezo-tribometru	51
4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	55
4.1. Geležies dalelių sintezė vandens ir alyvos terpėse	55
4.1.1. Paviršinio aktyvumo medžiagų	55
4.1.2. Fe dalelių sintezė vandens terpėje	57
4.1.3. Geležies dalelių sintezės elektrocheminiai aspektai.....	60
4.1.4. Fe dalelių sintezė rapsų aliejaus ir SAE 10 mineralinių alyvų terpėse.....	69
4.2. Fe dalelių cheminio modifikavimo variu elektrocheminiai aspektai.....	76
4.2.1. Fe paviršiaus modifikavimas variu vandens fazėje	76
4.2.2 Fe dalelių paviršiaus modifikavimas variu vandens ir alyvos terpėse.....	85
4.3. Fe dalelių korozinio atsparumo alyvos terpėje tyrimo metodologijos sukūrimas ir tyrimas.....	87
4.3.1. Dalelių korozijos tyrimo metodologija.....	87
4.3.2. Fe dalelių korozijos greičio įvertinimas	89

4.4. Sukurtų tepamųjų medžiagų (Fe ir modifikuotų variu Fe dalelių) triboinžinerinis savybių tyrimas	94
4.4.1. Grynų ir modifikuotų PAM ir PAM+Fe aliejaus/alyvos charakteristikos.	94
4.4.2. Geležies dalelių įtaka tepamųjų medžiagų tribologinėms savybėms esant didelėms apkrovoms	96
4.4.3. Geležies dalelių įtaka alyvų tepimo savybėms esant mažoms apkrovoms	108
IŠVADOS	114
CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	116
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS	124
Curriculum vitae	125

1. ĮVADAS

Mašinų ir įrengimų patikimumą žymia dalimi apsprendžia trinties ir dilimo procesai kinematinėse porose ir jie apsprendžia iki 80–95 % visų gedimų. Dėl trinties mašinose taip pat patiriami dideli energijos nuostoliai. Pastaruoju metu aiškėja tendencija spręsti minėtąsias dilumo problemas į alyvas pridedant metalinių ir nemetalinių nanodalelių. Jei naudojamos magnetinės nanodalelės, gali atsiskleisti visiškai naujos medžiagos savybės. Be to, jų matmenys leidžia patekti į bet kurią trinties paviršiaus vietą, ypač ten, kur lokalūs paviršių kontaktai sukelia įtrūkimus, paviršių deformacijas bei lokalų temperatūros padidėjimą, ir užpildyti defektą.

Šis darbas yra kompleksinis, apjungia įvairius tepimo suspensijų su nanodalelėmis kūrimo aspektus bei gautų suspensijų tribologinių savybių tyrimus. Didelę praktinę reikšmę turi gaminamų magnetinių dalelių dydžio kontrolė. Gerai žinoma, kad nanodalelės dėl didelio paviršiaus ploto turi laisvosios energijos perteklių, kurį sumažina, sudarydamos stambus aglomeratus. Pagrindinis problemos sprendimas siejamas su paviršinio aktyvumo medžiagų parinkimu, kurios stabilizuotų ir neleistų geležies nanodalelėms aglomeruotis ir sedimentuoti reakcijos metu.

Visos geležies grupės magnetinių nanodalelių (Fe, Ni, Co) panaudojimą įvairiose srityse, tame tarpe ir tribologiniuose sistemose, iš dalies riboja jų gebėjimas lengvai koroduoti susidarant oksidams arba, priklausomai nuo terpės, ir pilnai ištirpti, ir tokiu būdu pakeisti jų funkcinės savybės. Korozijos kontrolės svarba padidėja, kai tiriama objekto matmenys sumažėja nuo makro- iki mikro- arba nanomatmenų. Mažėjant matmenims didėja kūno savitasis plotas (plotas, tenkantis masės vienetui), o tuo pačiu ir kontakto plotas su korozine aplinka. Apsaugai nuo korozijos geležies grupės metalų nanodalelių paviršius gali būti modifikuojamas įvairiais būdais: (1) naudojant tinkamas paviršinio aktyvumo medžiagas, kurios absorbuojasi ant dalelių ir sudaro mechaninį apsauginį sluoksnį; (2) metalinių dalelių paviršiaus cheminis modifikavimas tauresniais už geležį metalais, pavyzdžiui, auksu, platina,

cinku, variu, sidabru. Šiame darbe vienu iš paviršiaus modifikavimo technikų bus naudojama transmetalizavimo (dar vadinamas „cementavimo“) technika magnetinių nanodalelių paviršiaus modifikavimui.

Temos aktualumas

Šiuo metu pasaulinėje tepalų pramonėje ryškėja tendencija kurti, gaminti ir naudoti draugiškus aplinkai, gaunamus ir atsinaujinančių resursų biologinius (augalinius) aliejus. Dėl aukštų naftos kainų biologiniai/augaliniai aliejai tapo daug labiau priimtini ekonomine prasme. Tuo pačiu pagerėja ekologinės tepalų charakteristikos, nes tokie aliejai yra bioskalūs. Yra ir kitų bio-aliejų teigiamų savybių: mažesnis lakumas, geresnės reologinės savybės, o lyginant vien tik bazines alyvas be funkcinų priedų, augaliniai aliejai išsiskiria ir žemesniu trinties koeficientu bei geresne apsauga nuo dilimo. Yra pastebėta, kad tradiciniai funkciniai priedai yra labiau priderinti prie mineralinių alyvų, nei prie augalinių aliejų. Taip pat ekologiniu požiūriu yra labai svarbu tai, kad iki 15 % tepalų mašinų eksploatacijos metu patenka į aplinką, ją teršdami, todėl yra labai aktualu šią taršą mažinti, o taip pat plėsti biologinių tepalų panaudojimą, kurie, patekę į aplinką, suyra. Todėl įvertinant naujų cheminių sistemų įtaką trinčiai ir dilimui, yra racionalu palyginti jų efektyvumą mineralinėse alyvose ir augaliniuose aliejuose. Kadangi ir be funkcinų priedų aliejai pasižymi geresnėmis tepalų savybėmis, šis efektas gali būti dar ryškesnis naudojant metalines nanodaleles.

Be to, mechanizmų eksploatavimo metu dėvintis komponentams, nuolaužos, atsiradusios trinties poroje, dalelių pavidale patenka į alyvą. Didesnes nuolaužas sulaiko esantys alyvos filtrai, o mažesnės (mikronų ir submikronų dydžio) dalelės toliau cirkuliuoja tepimui naudojamose alyvoje. Todėl svarbu įvertinti geležies dalelių, esančių įvairiose tepimo alyvose, įtaką trinties koeficientui ir dilimui.

Disertacijos darbas siejamas su Fe magnetinių nanodalelių tiesiogine sinteze rapsų aliejaus ir mineralinės alyvos fazėse ir sukurtų tepamųjų sistemų panaudojimu trinties porose.

Darbo tikslai

1. Sukurti Fe dalelių vandens ir alyvos fazėse sintezės metodiką dalyvaujant paviršinio aktyvumo medžiagoms bei įvertinti gaunamų dalelių dydį.
2. Ištirti Fe dalelių sintezės, modifikavimo paviršinio aktyvumo medžiagomis ir variu elektrocheminius aspektus.
3. Sukurti Fe dalelių korozijos alyvose tyrimo metodologiją.
4. Ištirti gautų tepimo alyvų su geležies ir modifikuotomis variu dalelėmis tribologines savybes.

Darbo uždaviniai

1. Atlikti geležies (Fe^0) dalelių sintezę koloidų chemijos metodu vandens terpėje, redukuojant geležies sulfatą natrio borohidridu ($NaBH_4$) ar ličio trietilborohidridu ($LiB(C_2H_5)_3H$) bei dalyvaujant paviršinio aktyvumo medžiagoms.
2. Atlikti geležies (Fe^0) dalelių sintezę koloidų chemijos metodais atvirkštinėse micelėse (dispersinė terpė – rapsų aliejus ir SAE 10 mineralinė alyva) redukuojant geležies sulfatą natrio borohidridu ($NaBH_4$) ar ličio trietilborohidridu ($LiB(C_2H_5)_3H$) bei dalyvaujant paviršinio aktyvumo medžiagoms.
3. Įvertinti gautų Fe dalelių dydžius.
4. Ištirti geležies dalelių sintezės elektrocheminius aspektus, nustatyti koreliaciją tarp elektrocheminių veiksnių ir gautų dalelių pasiskirstymo pagal dydį.
5. Ištirti geležies paviršiaus modifikavimo variu elektrocheminius aspektus.
6. Įvertinti Fe dalelių koroziją alyvose.

7. Ištirti ir įvertinti sukurtų tepamųjų medžiagų poveikį trinties ir dilimo savybėms.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Geležies nanodalelių suspensijų sukūrimas, stabilizavimas bei dalelių dydžių pasiskirstymas vyksta pagal koloidų chemijos sintezės ypatybes.
2. Fe transmetalizavimo reakcija vyksta tol, kol tirpale yra Cu^{2+} jonų. Panaudotos paviršinio aktyvumo medžiagos, potencialiai galinčios adsorbuotis Fe paviršiuje, sumažina vario jonų redukciją.
3. Fe dalelių korozijos greitis rapsų ir mineralinėje alyvose koreliuojamas ne tik su Fe dalelių dydžiais, bet ir su kompozicine suspensijų sudėtimi.
4. Sukurtų tepamųjų sistemų dilimo mažinimo poveikis siejamas ne tik su Fe ar Fe@Cu dalelių buvimu, bet ir su visos sistemos sudėtimi – naudojama alyva/aliejumi + įeinančiomis paviršinio aktyvumo medžiagomis + Fe/Fe@Cu dalelėmis.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Geležies nanodalelių savybės ir pritaikymo sritys

Vystant aukštasias technologijas pasaulyje, taip pat ir Lietuvoje, vis labiau plinta technologijos mikro- ir nanostruktūroms formuoti iš įvairiausių medžiagų. Lyginant su makro-medžiagomis mikro- ir nanodalelės, nanostruktūrizuotos medžiagos pasižymi kitokiomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis: optinėmis, cheminėmis, magnetinėmis ar mechaninėmis, todėl gali būti panaudotos tiek naujoms medžiagoms, tiek naujiems prietaisams kurti [1].

Geležies nanodalelės įdomios savo fundamentine prigimtimi ir technologine reikšme, turi didžiulį pritaikymo potencialą įvairiose srityse: magnetinių skysčių gavimui [2, 3]; katalizei (pavyzdžiui, anglies nanovamzdelių formavimui [4]); biotechnologijai ir biomedicinai [5]; magnetinio rezonanso tomografijos (MRT) kontrastinėms medžiagoms [6-7]; nikelio–geležies akumulatoriams, sorbentams, atliekų ir nuotekų valymui [8-9]; duomenų saugojimui [10] ir medžiagų tyrimams [11-12].

Priklausomai nuo taikymo srities reikia įvairių geležies nanodalelių formų ir dydžių. Pavyzdžiui, Ni–Fe akumulatoriams ir aplinkos valymui nanostruktūrinių medžiagų aglomeratai yra tinkami. Tačiau biologinėse sistemose (MRT kontrastinės medžiagos arba biomedžiagų atskyrimo sistemos) yra reikalingos aukšto dispergavimo laipsnio koloidinės Fe dalelės. Kitas nemažai svarbus Fe nanodalelių panaudojimas – anglies nanovamzdelių auginimas. Anglies nanovamzdeliai gaunami cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu ant silicio paviršiaus, kaip katalizatorių naudojant Fe, Co ir Ni nanodaleles. Nanodalelių dangos sluoksnius užnešant centrifuguojant (*spin-coating*) ant silicio paviršiaus sukuriamas didelio ploto paviršius, reikalingas katalitiniam anglies nanovamzdelių augimui.

Viena iš ypatingųjų geležies savybių yra jos gebėjimas įsimagnetinti ir būti traukiamai magneto. Jau daug dešimtmečių žinoma, kad magnetai yra svarbus komponentai elektros energijos transformatoriuose, informacijos saugojimo prietaisuose, elektronikoje ir t. t. Technologijos miniatiūrizavimas

reikalauja taip pat mažų, mikrometrinėje ar net nanometriniėje skalėje veikiančių magnetinių nanomedžiagų [7]. Kiekviena nanodalelė tampa atskira magnetine sfera ir pasižymi supermagnetinėmis savybėmis esant aukštai temperatūrai, kuria dar vadinama blokuojančia temperatūra. Šios nanodalelės turi didžiulę magnetinio momento konstantą ir veikia kaip gigantiškas paramagnetinis atomas, greitai reaguojantis į magnetinį lauką. Tokiomis savybėmis pasižyminčios magnetinės nanodalelės yra perspektyvios pritaikymui biomedicinoje, nes aglomeratų susidarymo galimybės kambario temperatūroje yra visiškai nežymios.

Žinoma, kad medžiagos magnetinės savybės priklauso nuo elektronų orbitinio judėjimo apie branduolį ir jų sukinių. Panaudojus išorinį magnetinį lauką, elektronų sukiniai yra orientuojami tam tikra kryptimi. Tokiu būdu atsiranda galimybė valdyti nanodaleles per tam tikrą atstumą, o tai atveria plačias jų pritaikymo galimybes biomedicinoje. Be to, magnetinės nanodalelės, pasižyminčios dideliu magnetiniu įsisotinimu ir jautrumu, yra reikšmingos elektronikoje, optoelektronikoje, informacijos saugojime, biomedicinoje ir kitose srityse. Stabilizatoriais preparavus nanodaleles gaunami magnetiniai skysčiai vadinami feroskysčiais [13]. Feroskysčio feromagnetinės savybės leidžia manipuluoti juo (pavyzdžiui, keisti jo padėtį), naudojant išorinį magnetinį lauką (magnetą). Feroskysčiai pirmą kartą buvo sukurti 1960 m. Nacionalinės aeronautikos ir kosmoso administracijos (*National Aeronautics and Space Administration*) (NASA) norint kontroliuoti skysčių padėtį erdvėje. Pradžioje NASA juos panaudojo kaip sandarinimo tepalą besisukančiose satelitų dalyse. Dabar feroskysčiai panašiam tikslui naudojami įvairiuose įrenginiuose: nuo centrifugų iki kompiuterių standžiųjų diskų. Medicinoje buvo pasiūlyta panaudoti feroskysčio pavarą dirbtinėje širdyje. Prie koloidinių magnetinių nanodalelių paviršiaus galima prijungti (adsorbuoti) kitas molekules, vaistus ar įvairius antikūnius. Tokiu būdu išorinio magnetinio lauko pagalba tokią sistemą galima nukreipti, pavyzdžiui, į vėžio pažeistas ląsteles, o tą vietą pakaitinus įvykdomas terminis naviko pašalinimas [14].

Dar feroskysčiai naudojami mikrokontaktų gaminimo ir kapiliarinio užpildymo procesuose, sukuriant šablonines mikrostruktūras iš ypatingai mažų magnetinių dalelių. Feroskysčiai panaudojami ir kaip magnetinis rašalas, pavyzdžiui, spausdinant pinigų kupiūras (JAV dolerius) [15].

Feroskysčių panaudojimas garsiakalbiuose pagerina jų kokybę, nes slopina rezonansinius garsus ir išsklaido išskiriamą šilumą. Tiriamos feroskysčių panaudojimo galimybės magnetinio rezonanso įrangoje, kaip kontrastą padidinančių agentų [15]. Feroskystį galima pavadinti supermagnetiku. Tai reiškia, kad jis reaguoja į magnetinį lauką panašiai kaip ir kieti fero- ar feromagnetikai. Vis dėlto feroskysčiai įsimagnetina ir išsimagnetina greičiau, nes jo magnetiniai domenai yra nanodalelių dydžio, t. y. žymiai mažesni ir judresni. Kad magnetito nanodalelės išliktų pakibusios suspensijoje, jų dydis turėtų būti apie 10 nm [15]. Kambario temperatūroje tokių koloidinių dalelių šiluminė energija yra pakankamai didelė ir neleidžia dalelėms aglomeruotis. Van der Waals'o traukos jėgos stipriau pasireiškia tik esant mažam atstumui tarp nanodalelių, todėl, panaudojus paviršinio aktyvumo medžiagas, galima atstumti daleles iki tokio atstumo, kuriam esant Van der Waals'o traukos jėgos tampa nereikšmingos, ir sistema tampa agregatiškai stabili.

2.2. Nanodalelės tribologijoje

Nanostruktūrinės medžiagos gali būti panaudotos ir tribologinėms problemoms spręsti. Tribologija – tai mokslas apie nemažiau kaip dviejų kietų kūnų mechaninę sąveiką slydimo, riedėjimo ar smūgio metu, įvertinantis tų kietų kūnų sąveiką sąlyčio zonoje, irimo procesą sąveikos metu bei tepimo problemas. Trintis ir dilimas yra svarbiausios šiuolaikinių tribologinių sistemų charakteristikos. Trintį tarp judančių kūnų galima sumažinti juos tepant. Netepamų paviršių trintimi vadinama dviejų kūnų trintis, kai besitrinantys paviršiai nėra atskirti tepalo plėvele. Tokios trinties koeficientas būna labai didelis, paviršiai kaista ir sparčiai dyla. Parinkus tinkamą tepimą, galima daug kartų sumažinti trinties jėgą ir dilimą. Dilimas yra besitrinančių kietų kūnų

paviršių ardymo ir medžiagos dalelių atskyrimo nuo jų procesas, kai kartu pakinta kūno forma ir matmenys. Dilimas priklauso nuo daugelio faktorių, kurie veikia atskirai arba kartu. Nors kiekvienas dilimo mechanizmas pakankamai aiškus, tačiau pats išdilimo mastas sunkiai prognozuojamas. Trintis ir dilimas nėra tarpusavyje tiesiogiai susiję. Nebūtinai tarp kūnų, tarp kurių pasireiškia didelė trintis, turi būti ir didelis dilimas. Trintis ir dilimas, priešingai nei medžiagų atsparumas, yra dydžiai, kurie daugiau priklauso ne nuo medžiagos, bet nuo visos sistemos savybių. Trinties koeficientai, atsparumas dilimui, atsparumas dirbti veikiant didelėms apkrovoms yra priklausomi ne vien tik nuo medžiagų savybių, bet ir nuo tepimo rūšies, tepamosios medžiagos ar netgi priedų, esančių tepamojoje medžiagoje [16].

Paprastai tepalas (alyva) arba tepamoji medžiaga susideda iš ~90 % bazinės alyvos (dažniausiai skystos), kuri naudojama mažinti besitrinančių paviršių trintį, gerinti sukibimą ir didinti atsparumą dilimui, gali atlikti ir papildomas funkcijas – išnešti iš tarpo pašalines daleles ar jas ištirpinti, taip pat pašalinti trinties metu susidarančią šilumą) ir ~10 % pasirinktų priedų (mažinančių trintį ir dėvėjimąsi, didinančių klampumą, atsparumą korozijai ir oksidacijai, senėjimą ir panašiai) [17]. Priedų skaičius ir kiekis priklauso nuo panaudojimo tikslų ir laukiamų rezultatų, t. y. priedai atrenkami pagal tinkamumo reikalavimus sistemai ir bazinės alyvos našumo padidinimui. Priedų veiksmingumas priklauso nuo tarpusavio sąveikos su bazine alyva, taip pat nuo nusidėvėjimo režimų: temperatūros, apkrovos, slydimo/sukimo greičio [18].

Žinoma, kad detalių dėvėjimasis atsiranda dėl mechaninio poveikio (trinties) arba cheminių virsmų, vykstančių tarp besitrinančių paviršių. Maksimaliai sumažinti detalių dėvėjimąsi galima atskiriant besitrinančius paviršius patvaria alyvos plėvele. Tačiau realiomis eksploatacijos sąlygomis tai ne visada pavyksta. Tokiais atvejais dėvėjimosi intensyvumą galima sumažinti keliais būdais. Vienas iš jų – keisti alyvos cheminę sudėtį pridedant į ją paviršinio aktyvumo medžiagų, kurios užtikrintų tepančios alyvos plėvelės patvarumą fizikinės arba cheminės adsorbcijos atveju. Šios grupės priedai

suteikia alyvos plėvelei naujas savybes, kurių dėka alyvos plėvelė slopina dilimą, turi optimalų oksidacinį stabilumą ir tampa daug atsparesnė išspaudimui iš kontakto zonos, o metaliniai paviršiai ilgą laiką išlieka atsparūs išoriniams veiksniams [16, 19]. Kitas būdas trinčiai ir detalių dėvėjimuisi mažinti yra įvairių plastiškųjų tepamųjų medžiagų, sutirštintų metalų muilais (metalų druskų ir riebalų rūgščių junginiais), pagamintų grafito miltelių arba molibdeno disulfido (MoS_2) pagrindu, arba polimerinių medžiagų, pvz., politetrafluoretileno, ir kt. panaudojimas. Šių produktų veikimo mechanizmas yra šiek tiek kitoks: visas sąveikaujančių detalių paviršius yra padengiamas tvirta ir patikima plėvele, kuri atskiria nuo besitrinančius metalus tribokontakto zonoje [16, 20].

Pastaraisiais metais sparčiai vystosi alternatyvių priedų, gerinančių tribologines tepamųjų medžiagų savybes, paieška. Daug pastangų buvo įdėta, kad būtų išsiaiškinti nanodalelių priedų alyvose veikimo principai, kurie leistų sumažinti besitrinančių paviršių dilimo ir trinties nuostolius, išplėsti teorines ir praktines žinias apie nanodalelių taikymo potencialą, tepamųjų alyvų savybes, kai į juos įterpiamos organinės ir neorganinės nanodalelės. Į tepamas alyvas buvo pridedama metalų oksidų [21–24]; retųjų žemių metalų junginių [25–27]; metalų [28–31]; metalų boratų [32–34]; metalų sulfidai [35–37]; silicio dioksido [38] ir t.t.

Nanodalelių, esančių tepimo alyvoje, veikimo efektyvumo paaiškinamas „trečiojo kūno“ susidarymu trynimo metu. Juo vadinamos tribokontakte atsirandančios metalinio paviršiaus nuolaužos (*debris*). Todėl sumodeliuotos tribosistemos „tepalas+nanodalelės“ leidžia išsiaiškinti realias tribosistemos charakteristikas ir vykstančių procesų mechanizmus. Dalis nanodalelių pasiskirsto tarp paviršiaus profilio nelygumų. Kita dalis skverbiasi gilyn į makro- ir mikroįtrūkimus. Įsitvirtinusios į struktūros defektus kontakto vietose mikro- ir nanodalelės neleidžia toliau vystytis mikroįtrūkimams. Todėl efektyvūs trinties ir dilimo mažinimo mechanizmai priklauso nuo nanodalelių savybių: dydžio, formos ir jų koncentracijos. Pavyzdžiui, Chinas–Castillo ir Spikes tyrė dalelių dydžio poveikį

tribologinėms sistemos savybėms pagerinti, naudojant aukso 5 ir 20 nm dydžio nanodaleles [39]. Paaiškėjo, kad 20 nm dydžio aukso nanodalelės žymiai geriau sumažina trintį ir paviršiaus nusidėvėjimą, nei 5 nm aukso nanodalelės. Tyrimai parodė, kad 5 nm aukso nanodalelės šiuo atveju veikė kaip abrazyvinė medžiaga, įrėžianti į besitrinančius kūnus ir didinanti jų paviršiaus šiurkštumą. Jų tyrimų rezultatai parodė, kad tribokontakte tarp dviejų lėtai judančių paviršių koloidinės dalelės suformuoja mažiausiai vienos arba dviejų nanodalelių storio ribinį sluoksnį. Trinties sumažėjimą ir paviršiaus dilimo slopinimą tribokontakte galima paaiškinti „trečiojo kūno atsiradimu tarp dviejų judančių kontaktuojančių paviršių, ir tuomet pasireiškia vadinamasis riedėjimo efektas, taip pat, galimas ir apsauginės plėvelės susidarymas.

Liu mokslininkų grupei [40] pavyko sumažinti paviršiaus nusidėvėjimą, į skystą parafiną įterpus modifikuotas dialkitiofosfatu (DDF) vario nanodaleles. Analizuojant gautus rezultatus buvo nustatyta, kad smulkios dalelės sąveikaudamos su trinties pora suformavo apsauginį sluoksnį, pasižymintį dilimo slopinimu ir antifrikcinėmis savybėmis.

Rapoport'o grupė [41–44] nagrinėjo neorganinių WS_2 ir MoS_2 nanodalelių priedus tepaluose. Jie nustatė, kad sferinės formos mažesnės nei 30 nm WS_2 dalelės pasižymi elastingumu, cheminiu inertiškumu, geru riedėjimo efektu (*rolling effect*) ir gebėjimu mažinti temperatūrą sąveikaujančių paviršių tribokontakte. Nustatyta, kad dalelių apsauginį veikimo mechanizmą apsprendžia: (a) sferinė nanodalelių forma, kuri sąlygoja veiksmingą riedėjimą tribokontakte, (b) nanodalelių atliekamas tarpininko vaidmuo formuojant tankią, tvirtą plėvelę ir tuo pačiu sumažinant dviejų paviršių "metalas-metalas" besitrinančių dalių trinties nuostolius, (c) trečiojo kūno atsiradimas ir (d) kontaktuojančių paviršių nelygumų užpildymas nanodalelėmis. Mažos apkrovos sąlygomis, nanodalelių veikimo principas gali būti aprašomas riedėjimo mechanizmu, nes, kaip jau buvo pasakyta aukščiau, nanodalės yra sferinės formos, o tai leidžia joms laisvai riedėti trynimo metu. Riedėjimo trinties koeficientas yra žymiai mažesnis negu slydimo trinties. Todėl dažnai mašinose naudojami riedėjimo guoliai [45]. Tačiau, didelės

apkrovos sąlygomis, įterptos smulkios dalelės atlieka pritrinimo pastos vaidmenį, padidindamos detalių atsparumą dilimui [43]. Panašų mechanizmą Tao ir kt. aprašė savo darbe, tiriant deimanto nanodalelių įtaką trinties ir nudilimo mažinimui [46].

Tai pat reikia pabrėžti, kad pakanka nedidelės nanodalelių koncentracijos alyvos tribologinėms savybėms pagerinti, pvz., 0,05 % DDF–PbS [36]; 0,1 % 2–etil–heksano rūgštis–TiO₂ [22]; 0,1 % DDF–ZnS [35, 47]; 0,15 % DDF–Cu [26]; 0,2 % oleino rūgštis–PbS [48]; mažesnės nei 1 % TiO₂ [49] ir 2,97 % La [50].

Fe, Co, Ni ir Fe padengta vario sluoksniu (Fe@Cu) magnetinės nanodalelės irgi padidina tribosistemos atsparumą dilimui ir pagerina antifrikcines triboporos savybes [30, 51–52]. Didelės apkrovos sąlygomis įterptos 0.1–0.356 % Fe ir Fe@Cu nanodalelės į mineralinę alyvą 30–45 % sumažina nudilimą, o trintį – 40 % [51]. Qiu ir kt. [30] nustatė, kad 0,2–0,5 % Ni nanodalelių efektyviausiai apsaugo paviršius nuo dilimo ir sumažina trinties nuostolius.

Hu ir kt. tyrė 20-50 nm dydžio Fe₂O₃ nanodalelių poveikį mineralinės alyvos tribologinėms savybėms [49]. Jų tyrimų rezultatai parodė, kad Fe₂O₃ nanodalelių buvimas pagerino tribologines alyvos savybes. Fe₂O₃ nanodalelių veikimo mechanizmą jie paaiškino triboporos kontakte dinaminės plėvelės, sudarytos iš geležies oksido nanodalelių arba jų koaguluotų produktų, kuri yra atspari dilimui ir įtrūkimams, susiformavimu. Žinoma, kad geležies oksido nanodalelės pasižymi didele paviršiaus energija, todėl jos lengvai suformuoja aglomeratus, ypač nepolinėse terpėse. Hu ir kt. darbe apsaugojimui nuo geležies oksido nanodalelių koaguliacijos buvo panaudojamos paviršinio aktyvumo medžiagos: sorbitolio monostearatas ir vario stearatas. Aišku, kad PAM pridėjimas į bazinę alyvą gali pakeisti alyvos tribologines savybes. Todėl, buvo atlikti papildomi tribologiniai tyrimai esant tik paviršinio aktyvumo medžiagai be Fe₂O₃ nanodalelių. Paaiškėjo, kad naudojamos PAM negali pagerinti alyvos tribologinių charakteristikų. Tačiau, dispergavimo agento ir geležies oksido nanodalelių buvimas padidina bazinės alyvos našumą.

Be to, vario stearato panaudojimas su Fe_2O_3 nanodalelėmis buvo pranašesnis, nei tik sorbitolio monostearato. Panašus tribologinis tyrimas buvo atliktas Oh ir kt. grupe [53]. Jie nagrinėjo kalcio sulfato koloidinių dalelių dodekane tribologines savybes. Kalcio sulfato koloidinio tirpalo veikimo principas buvo paaiškinamas atspariu dilimui "čiužinio" susiformavimu tarp besitrinančių judančių paviršių.

Lerner ir kt. [54] aprašė vidutinio 100 nm dydžio Cu nanodalelių cheminį nusodinimą, inicijuojamo perkaitinimu tribokontakte, ant dviejų besitrinančių paviršių didelės apkrovos ir slydimo greičio sąlygomis. Atliktų tyrimų duomenys parodė, kad vario nanodalelių cheminis sukibimas triboporoje lemia trinties nuostolių sumažėjimą. Panašūs tyrimų rezultatai ir išvados buvo gautos 10 nm Ni [30]; 4 nm ZnS [47]; 10–30 nm $\text{La}(\text{OH})_3$ [50]; 30–40 nm Sn [55]; 30 nm TiO_2 [56]; 5 nm CuO [57]; 197 nm Al_2O_3 [58]; 15 nm storio plokščios formos grafito [59], svogūno formos anglies [60] nanodalelių įterpimo į tiriamąją alyvą ir panaudojimo triboporoje atvejais.

Tačiau ne visais atvejais susidarę produktai tribologinio proceso metu efektyviai padidina triboporos atsparumą dilimui. Pavyzdžiui, CeF_3 nanodalelių priedas pasižymi puikiausiu trinties nuostolių mažinimu, bet visai nepasižymi atsparumo savybėmis dilimo atžvilgiu, nes F^- jonai tribocheminio proceso metu skatina aktyvią metalinio paviršiaus koroziją, kuri apsprendžia didelį nusidėvėjimą [61].

Jankausko ir Belyaevio [62] darbe nagrinėjamas grynos ir vidutinio 100 nm dydžio Zn nanodalelėmis modifikuotos mineralinės alyvos poveikis disko ir rutulio slydimo sąlygomis trinties poros dilimui. Tepant modifikuota alyva dilimo pėdsako plotis padidėjo 20,5 % lyginant su tepimo rezultatais gryna alyva. Tačiau naudojant termiškai neapdorotą diską ir jį tepant Zn nanodalelėmis modifikuota alyva dilimo pėdsako plotis sumažėjo 10 %. Zn nanodalelėmis modifikuotos alyvos tepimo poveikis grindžiamas cinko nanodalelių ir alyvoje esančio deguonies sąveika bei mechanine dalelių ir trinties paviršių sąveika. Dėl galimos nanodalelių sąveikos su deguonimi, deguonies koncentracija alyvoje gali sumažėti [63]. Tokiu atveju sumažėja

deguonies, dalyvaujančio tribologiniuose procesuose trinties kontakte, kiekis. Be to, kai tepamojoje alyvoje nėra kitų aktyvių medžiagų, lokaliame oksiduotame sluoksnyje dažnai padaugėja defektų (įtrūkimų, nudilimų ir lupimųsi). Zn nanodalelės pasižymi gera sąveika su deguonimi. Zn nanodalelių ir alyvoje esančio deguonies kiekio sąveikos atveju susidariusios ZnO nanodalelės veikia kaip abrazyvinė medžiaga [64]. Tačiau trinties zonoje deguonies kiekio yra pakankamai stabilios oksiduotos plėvelės palaikymui. Dar reikėtų pabrėžti, kad termiškai apdorojant diskus padidėja deguonies difuzija į plieno gilumą. Tad kontaktuojant disko paviršiui su tepamąja medžiaga geležis oksiduojasi ir tuo pačiu oksiduoja Zn nanodaleles, sąveikaujančias su oksiduotu paviršiumi, ko pasėkoje išryškėja – jų neigiama įtaka dilimui ir didėja trinties koeficientų reikšmės.

2.3. Metalų ir metalų oksidų nanodalelių sintezės metodai

Viena iš svarbių nanotechnologijų krypčių yra nanodalelių gamyba, jų naudojimo technologijų kūrimas bei tyrimas. Terminai „iš viršaus į apačią“ ir „iš apačios į viršų“ [65] jau tapo gana dažnai naudojamais tyrėjų tarpe apibūdinant mažų objektų iš didesnių (*top-down*) ir atvirkščiai (*bottom-up*) susidarymą. Nanodalelių sintezė yra itin svarbus sparčiai besivystančių nanomatmenų (nano–lygio) mokslų ir inžinerijos tyrimų komponentas, o metalų nanodalelėms gauti sukurta įvairių metodų. Naudojant skirtingus metodus gaunamų dalelių prigimtis ir kiekis gali stipriai skirtis. Reikia pasirinkti metodą, kuris atitiktų siekiamą rezultatą. Mechaniniams tyrimams dažniausiai reikia aiškių dalelių charakteristikų, tuo tarpu kai taikomosioms disciplinoms reikia pakankamo kiekio funkcionuojančių dalelių.

Daug savaiminio formavimosi būdų gali būti naudojama metalinėms geležies nanodalelėms gauti, įskaitant drėgnąjį cheminį, dujinį ir vakuuminį. Skirtingi būdai dažniausiai veda prie mikro- ir nanodalelių sukūrimo su plačiu formos ir struktūros spektru. Vakuumu paremti metodai gali suteikti aukštą dalelės sudėties ir dangos kontrolę. Susidariusios vakuume ar dujinėje fazėje dalelės dažniausiai pasižymi gana gerai išryškėjusia struktūra. Tokios dalelės

puikiai tinka mechanikams tyrimams. Tokiu būdu gali būti gaunama didelė medžiagų ir formų įvairovė, be to, gali būti aptikta ir daug priemaišų. Todėl reikia derinti sintezę ir gautų medžiagų charakterizavimą [66].

Metelines geležies nanodaleles, įmanoma pagaminti malimo/smulkinimo metodu [67–69]. Yra keli medžiagų mechaninio smulkinimo būdai: žiauninis, rotorinis, plaktukinis, ritininis. Tačiau labiausiai paplitę įvairių rūšių malūnai: rutuliniai, planetariniai, išcentriniai, vibraciniai, atritoriniai ir t. t. [69]. Mechaniniais būdais smulkinami metalai (Zn, Cu, Sn, Fe, Ti, Ni, Nb, plienas ir kt.), keramika, polimerai, oksidai, įvairios kitos trapios medžiagos [69]. Susmulkintų nanodalelių dispersiškumas priklauso nuo medžiagos rūšies. Mechaninio smulkinimo porūšis yra mechaninė sintezė arba mechaninis legiravimas, kai smulkinimo proceso metu susmulkinta medžiaga reaguoja viena su kita ir taip gaunama smulkiagrūdė naujos sudėties medžiaga. Šiuo būdu gaunami legiruotųjų lydinių, tarpmetalinių junginių, silicidų, dispersiškai sukietintų kompozicinių medžiagų nanomilteliai, kurių dalelių dydis yra ~5–15 nm. Panašiu malimo metodu, naudojant įvairius skysčius, malant geležies ir cinko miltelius kartu su vandeniu buvo gautos magnetinės vidutinio 19,4–38,2 nm dydžio $ZnFe_2O_4$ nanodalelės; malant 0,5 mm Fe_3O_4 dalelės ir keičiant metanolio koncentraciją magnetinės 7–10 nm Fe_3O_4 nanodalelės [70, 71]. Mechaniškai malant vyksta legiravimo procesas ir gauta metastabilios struktūros medžiaga gali skirtis nuo pradinių medžiagų ir tapti amorfinė pavyzdžiui, malant Y ir Co [72] ar Ni ir Nb [73] miltelius. Malant Ni ir Al lydinių miltelius oksiduojančioje atmosferoje atsiranda miltelių, kuriuose yra įsiterpusių disperguotų oksidų dalelių [69], nes ant miltelių dalelių susiformuoja oksidų sluoksnis, kuris yra sutraiškomas ir įterpiamas į dalelę šaltojo suvirinimo proceso metu. Didelės energijos mechaninio malimo būdu galima sintetinti labai skirtingų rūšių medžiagas: amorfinių lydinių miltelius; taip pat lydinių miltelius, turinčius dalį kitos (metastabilios) fazės; sintetinti metališkujų ir kitų junginių miltelius; sintetinti nanokristalinius miltelius; sintetinti metalokeraminių kompozicinių medžiagų ir nanokompozicijas; konsoliduoti miltelius į stambesnius agregatus [69].

Mechaniniai smulkinimo metodai yra palyginti nesudėtingi, paprastos technologijos, galima greitai gauti didelius kiekius susmulkintos medžiagos. Svarbiausi mechaninio smulkinimo trūkumai yra gaminamų miltelių užteršimas malūnų ritinių ar rutulių medžiaga, azotu ir O₂. Taip pat išskyla didelių sunkumų norint gauti vienodo dydžio miltelius.

Nanostruktūrinės medžiagos taip pat yra sintetamos iš garų, skystojo ir kietojo kūno agregatinių būsenų naudojant įvairius fizikinius ir cheminius sintezės metodus [74]. Didelę praktinę reikšmę turi fizikiniai nanodalelių gamybos metodai, t. y. nanodalelių impulsiniais ir lazeriniais procesais grindžiamos technologijos. Lazerinės technologijos apdirbimo metu kaip žaliava gali būti naudojamos visos kietosios medžiagos (metalai, neorganinės medžiagos, polimerai, stiklai ir kt.) [75]. Šiuolaikiniai lazerinio apdirbimo metodai nanokristalinėms medžiagoms gaminti iš kietosios būsenos – tai lazerinė abliacija; paviršiaus nugarinimas; išėsdinimas; pramušimas; lazerinio pjovimo procesas ir kiti. Inertinių dujų ar skysčio aplinkoje galima naudoti labai sudėtingą arba paprastesnę techniką ir generuoti labai mažas 3–10 nm daleles, gaminti beveik monodispersinius koloidinius tirpalus [76]. Dėl didelių termodinaminių parametrų kitimo greičių šiomis elektroimpulsinėmis ir lazerinėmis technologijomis gautos dalelės pasižymi ypatingomis savybėmis. Vykdamas procesą reguliuojamoje dujų aplinkoje bei atitinkamai parenkant laidininką galima gauti metalų, cheminių junginių ir lydinių nanodaleles. Elektroimpulsinės technologijos svarbiausi privalumai yra – didelis energijos naudojimo efektyvumas (mažai energijos išspinduliuojama į aplinką) bei galimybė keisti proceso parametrus ir dalelių charakteristikas [77–79]. Sipavičiaus ir kt. darbe [80] buvo aprašyti dalelių sudarymo lazerinio pjovimo būdu rezultatai optimaliomis sąlygomis. Tyrimai buvo atliekami pjauant nerūdijančio 7C27Mo2 (SANDVIK) plieno 0,3–0,6 mm storio juostą. Gaminant supersmulkias daleles lazerinio pjovimo būdu gaunamos skirtingų dydžių dalelės, todėl aktualu jas išskirti iš skystos ar dujinės terpės ir surūšiuoti pagal dydį (fragmentuoti). Vienas iš tokių metodų - dalelių separacija iš srautų, naudojant cikloninius įrenginius ar supersmulkaus pluošto filtrus, buvo

taikomas darbe [80]. Mesbauerio spektroskopijos metodu buvo nustatyta produktų cheminė sudėtis bei dalelių dydžiai, gauti lazerinio pjovimo metodu. Pavyko pagaminti magnetines arba superparamagnetines Fe, Cr ir Fe–Cr daleles, tačiau joms atšalus susiformavo magnetinės Fe_3O_4 ir $(\text{FeCr})_3\text{O}_4$ dalelės. Separacijos metu pavyko surinkti apie 12 % 10–20 nm dydžio dalelių IV įrenginio kaskadoje, tačiau 60–80 % dalelių, surinktų I ir II įrenginio kaskadose buvo ~100 μm dydžio. Todėl, siekiant padidinti bendrą nanodalelių išeią, yra tikslinga jas mechaniškai smulkinti rutuliniuose malūnuose. Be to, rekomenduojama maišyti su tribologiniu požiūriu perspektyviomis medžiagomis (Al, Cu, Zn ir Sn) ar šių metalų oksidais [80].

Nanodalelių sintezės iš garų fazės (*vapor-phase nanoparticle synthesis*) metu yra sukuriamos tokios sąlygos kai garų fazės mišinys yra santykinai termodinamiškai nestabilus, kad susiformuotų nano–lygio kietosios medžiagos. Tam dažniausiai reikalinga persotintų garų aplinka. Jei garų persotinimas yra pakankamas ir reakcijos kondensacinė kinetika leidžia, dalelių branduoliai susidarys homogeniškai. Kai tik branduoliai susidaro, likutinis persotinimas gali būti sumažinamas dėl kondensacijos arba garų fazės molekulių reakcijos su gautomis dalelėmis ko pasėkoje gautos dalelės auga, o branduolių formavimosi procesas nesitęsia. Todėl, norint gauti mažų dalelių, reikia sukurti aukšto lygio persotinimą ir tuo pačiu padidinti branduolių tankį, o po to staigiai ataušinti sistemą arba pašalinant persotinimo šaltinį arba lėtinant kinetiką ir taip neleidžiant dalelėms augti. Dažniausiai visa tai įvyksta per milisekundę bei gana nekontroliuojamai ir tai veda prie tolimesnių arba numatomų kvazi-tolimesnių operacijų.

Liepsnos sintezė (*flame synthesis*), kitaip dar žinoma, kaip degimo sintezė yra labiausiai komerciškai pasitvirtinęs dalelių sintezės būdas, kuriuo gaunami milijonai tonų anglies ir metalo oksidų per metus. Šiuo būdu dalelių sintezė vykdoma liepsnoje. Tam reikalinga aukšta temperatūra, kuri sukuriama degimo (oksidavimosi) reakcijos metu. Dalelių gamybos ir degimo cheminis apjungimas padaro šį procesą itin sudėtingu ir gana sunkiai kontroliuojamu, bet oksidų gamybai šis metodas yra labai tinkamas, nes degimo aplinka yra gana

oksiduojanti. Paskutinių metų atradimai leidžia plačiau taikyti degimo sintezę, naudojant ją naujų medžiagų gavybai bei užtikrinant didesnę dalelių morfologijos kontrolę. Mokslininkų grupė Janzen ir Roth [81] pristatė detalių tyrimų, kurių metu degimo sintezės būdu buvo gaunamos Fe₂O₃ nanodalelės, rezultatus. Taip pat buvo pateiktas šių rezultatų palyginimas su teoriniu modeliu.

Panašiai kaip cheminio garų nusodinimo – kondensacijos (*chemical vapor deposition*) metodas naudojamas gauti plonam reikiamų nuosėdų sluoksniui, cheminės sintezės iš garų fazės (*chemical vapor synthesis*) proceso metu pradinės medžiagos patalpinamos į reaktorių su atvėsintomis sienelėmis, tačiau sudaromos sąlygos labiau tinkamos branduolių formavimuisi nei cheminių nuosėdų susidarymui [82–83]. Šiuo metodu galima gauti plataus spektro medžiagas ir jį taikant gali būti panaudota visa šio metodo pirmtako - cheminio garų nusodinimo – taikymo metu sukaupta patirtis ir duomenų bazė. Pradinės medžiagos gali būti kietos, skystos arba dujinės formos, bet į reaktorių patenka garų pavidale (naudojamas garintuvas arba sublimacijos šaltinis, priklausomai nuo aplinkybių). Šio metodo taikymo pavyzdžiai aprašyti literatūroje [82–83].

Kondensacija inertinėse dujose (*inert gas condensation*) – šis nesudėtingas metodas yra itin tinkamas metalo nanodalelių gamybai, kadangi dauguma metalų garuoja priimtinos temperatūros ribose. Kaitinant kietos medžiagos garuodamos sudaro dujas, ir jas galima sumaišyti su vėsesnėmis dujomis taip mažinant temperatūrą ir gauti nanodaleles. Papildant atšaldytą dujų srovę deguonies dujomis, gali būti gaunami oksidai arba kiti junginiai. Wegneris ir kiti [84] aprašė šio metodo sistematiškus eksperimentus ir modeliavimo tyrimų rezultatus. Tyrimai buvo atliekami gaminant Bi nanodaleles. Iš gautų rezultatų matyti, kad galima kontroliuoti dalelių dydžių pasiskirstymą, reguliuojant srauto sritis ir maišant šaltas dujas su karštomis.

Pagrindinis Fe nanodalelių dydžio ir formos kontrolės progresas pasiektas panaudojant terminį skaidymą [85–88], hidroterminę sintezę [89–90], cheminį nusodinimą [91–94] ir sintezę mikroemulsijose. Susintetintos šiais

sintezės metodais ir tinkamai apsaugotos Fe nanodalelės gali būti panaudotos įvairių sistemų gamyboje, katalizėje ir biotechnologijoje.

Terminio skaidymo metodas leidžia sintetinti aukštos kokybės puslaidininkių nanokristalus ir oksidus nevandeninėse tirpaluose [95–97]. Monodispersiniai magnetiniai nanokristalai gaunami iš metalo organinių komponentų aukštos virimo temperatūros organiniuose tirpikliuose, turinčių stabilizuojančių medžiagų [98–100]. Metalo organiniais reagentais dažniausiai naudojami metalo acetilacetonatai $[M(\text{acac})_n]$, (kur $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Cr}$, $n = 2$ arba 3 , $\text{acac} = \text{acetilacetonatas}$), metalo Cupferanatai $[M^x\text{Cup}_x]$ ($M =$ metalo jonas, $\text{Cup} = \text{N-nitrosopenilhidroksilaminas, } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O-}$) [101], metalo bis(trimetilsilil)amidas, pavyzdžiui, $\text{Fe}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ [102] arba metalo pentakarbonilas [86].

Riebiosios rūgštys, oleino rūgštis ir heksadecilaminas dažniausiai atlieka paviršinio aktyvumo medžiagų vaidmenį. Terminio skaidymo sintezės metodas buvo sėkmingai panaudotas Cr_2O_3 , MnO , Co_3O_4 , NiO ir Fe_3O_4 nanokristalų gavimui. Sintetinamų nanokristalų forma ir dydis kontroliuojami pradinių reagentų reaktyvumu, kurį apsprendžia grandinės ilgis ir riebiųjų rūgščių koncentracija.

Taip pat terminio skaidymo metodas naudojamas metalinių nanodalelių ir magnetinių lydinių sintezei. Pavyzdžiui, metalinės Fe nanodalelės sintetamos iš $\text{Fe}(\text{CO})_5$ poliizobuteno tirpale azoto atmosferoje esant $170\text{ }^\circ\text{C}$ [86]. Gautų dalelių dydis gali svyruoti nuo 2 iki 10 nm priklausomai nuo geležies karbonilo ir poliizobuteno santykio. Sintetintos geležies nanodalelių dydis gali padidėti apytiksliai 1,3 kartus dėl oro oksidacinių savybių. Chaudret ir kt. susintetino geležies nanokubelius, termiškai skaidydami $[\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2]$ junginį heksadecilamino ir oleino rūgšties arba heksadecilamonio chlorido mišinyje $150\text{ }^\circ\text{C}$ vandenilio atmosferoje [103]. Keičiant amino ir rūgščių ligandų santykį, nanokubelių dydis gali nežymiai padidėti nuo 7 iki 8,3 nm atitinkamai keičiantis atstumui tarp dalelių nuo 1,6 nm iki 2 nm.

Tiek vienkartinio, tiek ir nepertraukiamo režimo hidroterminė sintezė gali būti naudinga gaminant daugiau nei gramo nanokristališkų medžiagų kiekius. Iš pavadinimo aišku, kad metalo druskų tirpinimo metu esant aukštomis temperatūroms ir slėgiams dėl metalo jonų hidrolizės susidaro metalo oksidai.

Vienkartinio režimo reakcijos duoda didelio kristališkumo medžiagas, o ilgi kaitinimo ir šaldymo periodai aukštame slėgyje leidžia gauti nanodaleles. Tirpalo joniškumas apsprendžia gaunamų kristalų ir nanodalelių dydį. Kaip alternatyva vienkartinio režimo hidroterminiam metodui yra naudojamas greitas terminio tirpalų skaidymo metodas (GTTSM) (*rapid thermal decomposition of solutes*). Aukštos temperatūros ir slėgio sąlygomis tirpale esantys metalo jonai trumpam (keletui sekundžių) patalpinami į aukštos temperatūros reaktorių, o po to staigiai atšaldomi [104]. GTTSM metodas leidžia kontroliuoti metalo oksido dalelės dydį keičiant temperatūrą, reakcijos laiką, slėgį, ir taip pat pridėdant į dalyvaujančių cheminėje reakcijoje medžiagų srovę papildomų reagentų. Šis metodas itin tinka gaminti metalų mišinius. Pavyzdžiui, į geležies druskos tirpalą galima pridėti 1 % nikelio druskos ir gauti 1 % pastovų nikelio oksido sluoksnį ant gaunamo geležies oksido.

Nanodalelių formavimas tirpale yra vienas iš seniausių ir laiko patikrintų metodų gaunant daleles nusėdusias ant paviršių, ypač formuojant jas katalizės tikslais [105]. Cheminio nusodinimo metodas žinomas, kaip vienas iš tinkamiausių geležies/geležies oksidų sintezės metodų, pavyzdžiui, Fe_3O_4 arba $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gaunami iš vandeninių $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ druskų inertinėje atmosferoje kambario arba nustatytoje temperatūroje.

Magnetinių nanodalelių forma, dydis ir sudėtis labai priklauso nuo naudojamos sintezėje druskos, t. y. chloridų, sulfatų ar nitratų. Tai pat nuo temperatūros, kurioje vyksta sintezė, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dalyvaujančių jonų santykio, terpės pH, joninių ryšių stiprumo ir naudojamų papildomų stabilizatorių ar dispergavimo agentų. Geležies magnetinės dalelės nėra stabilios ore ir lengvai oksiduojasi iki mahemito (Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) arba visiškai ištirpsta rūgštinėse terpėse. Kartais geležies magnetinių dalelių oksidacija iki magnetito yra

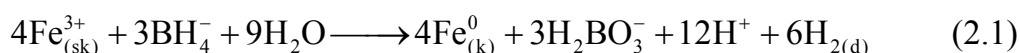
naudinga, nes dėl mahemito dalelių cheminio stabilumo šarminiuose ir rūgštiniuose tirpaluose susintetintas geležies nanodaleles galima perkelti į rūgštinę terpę be tolimesnio dalelių tirpinimo.

Pastebėta, kad naudojant cheminio nusodinimo metodą labai sunku kontroliuoti sintetinamų dalelių dydžius. Neseniai paaiškėjo [77], kad naudojant organinius priedus ir stabilizatorius arba reduktorius įmanoma vykdyti monodispersinės sistemos magnetito nanodalelių sintezę. Keturių–dešimties nanometrų dydžio magnetito nanodalelės buvo gautos vandeniniame tirpale, stabilizuojant jas 1 % polivinilo alkoholiu. Tačiau, pridėjus į polivinilo alkoholį 0,1 % karboksilo grupės junginį, magnetito nanodalelės susigrupuoja į grandininį klasterį. Mahemito nanodalelės gaunamos iš magnetito druskos citrinų rūgšties baziniame tirpale, vykdant 30 min. sintezės reakciją 90 °C temperatūroje, pridėjus oksidatorių geležies(III) nitrata. Mahemito dalelių dydis gali būti reguliuojamas nuo 2 iki 8 nm, keičiant citrato ir metalo (Fe^{2+} ir Fe^{3+}) jonų molinį santykį [78]. Šiuo metu organinių anijonų (karboksilato ir hidroksikarboksilato) poveikis geležies oksidų ir oksihidroksidų formavimuisi intensyviai nagrinėjamas [106–108]. Dabartiniai moksliniai tyrimai rodo, kad oleino rūgštis yra geriausias magnetito nanodalelių stabilizatorius [109–110].

Sintetinant cheminio nusodinimo metodu nanodaleles dažniausiai naudojami stiprus reduktoriai, pavyzdžiui, natrio borohidridas (NaBH_4), hidrazinas (N_2H_4) ir ličio trietilborohidridas (LiBEt_3H) [94, 111–113]. Šiuo metodu Fe dalelės gaunamos Fe (II/III) chlorido (kitais, gavimo metodas vadinamas – „chloridiniu“) arba sulfato („sulfatinis metodas“) vandeninį tirpalą veikiant stipriu reduktoriumi, pavyzdžiui, natrio borohidridu. Šių technologinių metodų privalumai: keičiant tirpalo sudėtį arba komponentų koncentracijas galima labai preciziškai kontroliuoti nanodalelių dydį ir daugiakomponentes nanodaleles viena stadija [114–115].

Naudojant chloridinį metodą atveju Fe nanodalelių sintezė buvo vykdoma lėtai pilant 0,25 M natrio borohidridą į vandeninį 0,045 M FeCl_3 tirpalą ir intensyviai maišant gaunamą suspensiją [66]. Vandeninių geležies chlorido ir natrio borohidrido vandeninių tirpalų kiekis buvo vienodas (1:1).

Smirkus maišymas buvo vykdomas vieną valandą. Reakcijos lygtis pavaizduota žemiau [116] (2.1 lygtis):

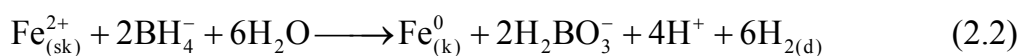


Reaguojančių geležies druskos borohidrido santykis atitiko stechiometrinių reikalavimą ir buvo lygus 7,4 [116]. Manoma, kad toks perteklius padeda užtikrinti greitą ir vienodą Fe^0 kristalų augimą. Gautos Fe^0 nanodalelės buvo nufiltruotos, praplautos distiliuotu vandeniu ir etanoliu. Nustatyta, kad Fe dalelių dydis yra maždaug 50–200 nm.

Panaši Fe redukcija buvo vykdoma naudojant geležies (III) chlorido hidratą ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ir natrio borohidrido reduktorių [117]. Šiuo atveju Fe dalelių dydis buvo kontroliuojamas naudojant skirtingas disperguojančias medžiagas (polivinilpirolidina, poliakrilo rūgštį, natrio karboksimetilceliuliozės druską ir natrio dodecilbensulfonata) gautų nanodalelių apsaugojimui nuo stambių agregatų susidarymo. Fe dalelių dydis viršijo 100 nm. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad tik poliakrilo rūgštis gerai apsaugo nuo aglomeracijos. Taip pat šiame darbe buvo tirtas PdCl_2 , pasižyminčios gebėjimu sužadinti Fe kristalų branduolio susidarymą, buvimo/nebuvimo efektas ir pH įtaka. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo pH terpės ir nenaudojant paladžio tirpalo, vidutinis Fe dalelių dydis buvo maždaug 110 nm. Tačiau, esant paladžio jonams tiriamojoje sistemoje ir keičiant terpės pH nuo 8,75 iki 9,50, vidutinį Fe dalelių dydį pavyko sumažinti nuo 59 nm iki 6 nm atitinkamai.

Sulfatinio metodo privalumus lyginant su geležies chlorido panaudojimu apsprendžia du pagrindiniai dalykai: (1) sveikatos ir saugos klausimas, susijęs su labai rūgščios ir higroskopiškos geležies chlorido druskos panaudojimu ir (2) galimas žalingas poveikis, kai nulinio valentingumo Fe^0 matricos skilimo metu vyksta chlorintų angliavandenių susidarymas. Be to, vykdant geležies dalelių sintezę išnaudojama žymiai mažiau natrio borohidrido nei chloridinio metodo atveju [116].

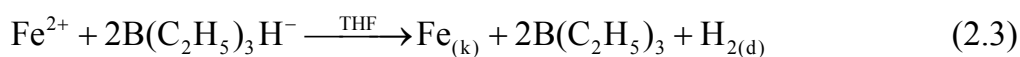
Sulfatinio metodo atveju 0,5 M natrio borohidrido vandeninis tirpalas buvo pilamas į 0,28 M geležies sulfatinį tirpalą [118] (2.2 lygtis).



Naudojant sulfatinį Fe^0 sintezės metodą, stochiometrinis reaguojančių geležies druskos ir natrio borohidrido santykis buvo lygus 3,6 [118]. Dėl šio pokyčio natrio borohidrido įpylimas buvo vykdomas dvi valandas, kad padėtų kontroliuoti Fe dalelių dydį (nustatytas apytikslis Fe dalelių dydis yra 50–70 nm). Taigi, gamybos išlaidų sumažinimas kompensavo iš dalies ilgesnį procesą. Fe nanodalelės buvo praplautos distiliuotu vandeniu ir etanoliu, išlaikytos azoto aplinkoje ir paliktos saugojimui etanolyje sandarioje polietileno pakuotėje žemoje temperatūroje.

Redukuojant natrio borohidridu metalo druskas ir metalo kompleksinius junginius vandeniniuose tirpaluose kambario temperatūroje buvo gautos tiek homo– (Fe, Co, Ni) [119–121], tiek ir heterometalinės (Fe–Co, Co–Ni, Fe–Ni, Ag–Fe–Ni) amorfinio tipo nanodalelės, turinčios boro [115, 122–123].

Tuo metu naudojant LiBEt_3H reduktorių (dar vadinamas superhidridu) leidžia sintetinti iš kobalto chlorido metalinį ϵ -fazės Co^0 2–11 nm dydžio nanodaleles [124]. Guo ir kt. pavyko gauti nulinio valentingumo geležies daleles, redukuojant FeCl_2 superhidridu, ir nustatyti, kad vidutinis geležies dalelių dydis žymiai priklauso nuo naudojamo polimetilmetakrilato emulsiklio koncentracijos [125]. Paaiškėjo, kad didėjant paviršiaus aktyvios medžiagos koncentracijai nuo 1 masės % iki 5 masės %, vidutinis Fe dalelių dydis sumažėja nuo 22 iki 5 nm atitinkamai. Fe dalelių gavimo reakcijos lygtis pateikta žemiau [125] (2.3 lygtis):



Aukštos virimo temperatūros alkoholiai kaip reduktoriai taip pat naudojami dažnai, pavyzdžiui, 1,2–dodekandiolis redukuoja kobalto acetatą 250 °C oleino rūgštyje, dalyvaujant trialkilfosfinui. Redukcijos metu gaunamos

3–8 nm dydžio hcp–tipo nanodalelės [126]. Analogiškai gautos Ni ir Co–Ni nanodalelės [127].

Vienas iš perspektyvių sintezės metodų metalinių nanodalelių dydžių reguliavimui susijęs su nanodalelių gavimu mikroemulsijose. Mikroemulsija tai termodinamiškai stabili dviejų nesimaišančių skysčių dispersija. Žinamos dviejų tipų mikroemulsijos: (1) vanduo aliejuje „v/a“, kai dispersijos fazė - vandens lašai (arba kitas polinis skystis), paskirstyti nepolinėje fazėje ir (2) aliejus vandenyje „a/v“, kai dispersijos fazė – nepolinis skystis, pasiskirstęs polinėje terpėje (vandenyje ar kitame poliniame tirpiklyje). Dispersija gali būti stabilizuojama susidariusia paviršinio aktyvumo medžiagos plėvele dviejų nesimaišančių skysčių sąlyčio riboje [128]. Beveik bet kokio tipo vandeninė reakcija nanodalelėms gauti gali būti pritaikyta micelinių sistemų formavimuisi.

Atvirkštinės micelės susidaro tirpinant paviršinio aktyvumo medžiagas (PAM) organiniuose tirpikliuose su nedideliu vandens kiekiu, kuris soliubilizuojamas (tirpinamas) ir tirpalas tampa skaidrus. Vandens lašų dydis gali keistis nuo kelių iki šimtų nanometrų, priklausomai nuo mikroemulsijų gavimo būdų, stabilizatoriaus prigimties, bei vandens ir paviršinio aktyvumo medžiagos santykio [129]. Tokiu atveju mikrolašą galima įsivaizduoti mikrorektoriumi, kuriame sintetamos nanodalelės. Susidarančių dalelių dydis apribotas mikrolašo dydžiu, o sintetintos dalelių formos kartoja lašų formas [130–132]. PAM molekulių nepoliniai galai kontaktuoja su organine faze, o polinės grupės suformuoja vezikulės branduolį, kuriame koncentruojasi soliubilizuotas vanduo. Keičiant vandens, PAM ir organinio tirpiklio santykius sistemoje galima sudaryti įvairias membranines struktūras: bisluoksnes, heksagonines ir atvirkštines mices.

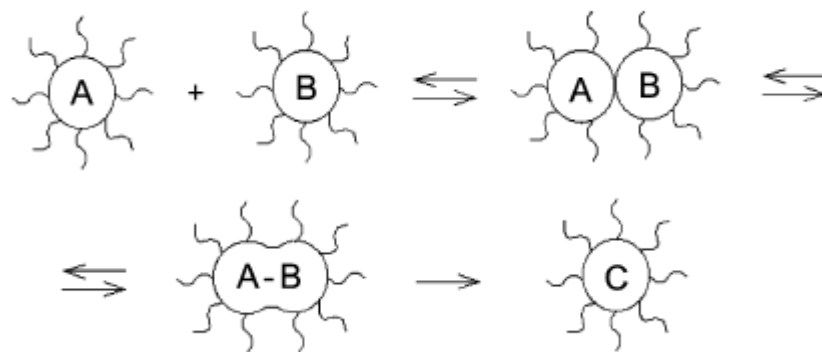
Keičiant vandens kiekį, galima keisti micelės matmenis:

1. kai PAM koncentracija pastovi, didinant vandens kiekį atvirkštinėje micelėje didėja micelės tūris;

2. jei didinama ir vandens, ir PAM koncentracija, atvirkštinių micelių tūris nesikeičia, bet didėja vezikulių skaičius;
3. jei vandens kiekis pastovus, o didinama PAM koncentracija, micelės tūris mažėja.

Atvirkštinių micelių sistemose vyksta greiti soliubilizuotos medžiagos mainai, pavyzdžiui, soliubilizuotų jonų mainų greičio konstanta nepriklauso nuo soliubilizuotų jonų prigimties (matmenų ir krūvio) [133].

Atvirkštinių micelių privalumas – nanodalelių susidarymas vyksta micelės poliniame branduolyje ir micelės apvalkalas sudaro tam tikrus apribojimus nanodalelių augimui, leidžiančius susidaryti mažų dydžių dalelėms. Cheminės reakcijos schema tarp metalų druskos „A“ ir reduktoriaus „B“, susidarant produktui - metalo nanodalelėms „C“ ir visais kitais pašaliniais produktais vandens fazėje, taikant v/a (vanduo aliejuje) mikroemulsijos metodą, pavaizduota 2.1 pav. [134].



2.1 pav. Metalinių nanodalelių formavimosi mechanizmas mikroemulsijos metodu [134]. A – metalo druskos tirpalas; B – reduktoriaus tirpalas.

Pavyzdžiui, [135] darbe Co nanodalelės buvo gautos sumaišius du micelinius tirpalus, turinčius vienodo diametro atvirkštines micleles (~3 nm), ir iš kurių vienas buvo Co druskos tirpalas, o kitas – tos pačios koncentracijos natrio borohidrido tirpalas. Buvo gautas stabilus koloidinis tirpalas heksane su 5,8 nm dydžio Co nanodalelėmis ir 11 % polidispersiškumu. Be to, įmanoma gauti ne tik vienkomentines Co nanodaleles, bet ir dvikomponentines, pavyzdžiui, Co–Pt ir net Co–Pt padengtos auksu nanodaleles

cetiltrimetilamonio bromido atvirkštinėse micelėse, naudojant 1–butanolį, kaip paviršiaus aktyvią medžiagą, ir oktaną, kaip aliejinę fazę [136]. Woo mokslininko grupė pranešė, kad geležies oksido nanodalelės gali būti pagamintos zolio–gelio būdu, vykdant reakciją atvirkštinėse micelėse, suformuotose iš oleino rūgšties ir benzilo eterio, naudojant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druską, kaip geležies šaltinį ir propileno oksidą, kaip protonų akceptorių [137].

Naudojant mikroemulsijos ir micelių techniką gautų nanodalelių forma gali būti tiek sferoidinė, tiek ir pailga [138]. Be to, gautų nanodalelių dydis įvairuoja gana plačiose ribose. Tačiau lyginant su kitais nanodalelių sintezės metodais, pavyzdžiui, terminio skaidymo arba cheminio nusodinimo, šios sintezės trūkumas yra didelė naudojamų paviršinio aktyvumo medžiagų kaina ir maža gautų nanodalelių išeiga. Dar vienas iš trūkumų yra tas, kad paviršinio aktyvumo medžiagos adsorbuojasi nanodalelių paviršiuje užtikrindamos jų stabilumą, bet sumažindamos tolimesnę jų panaudojimo galimybę. Be to, vykdant nanodalelių sintezę v/a (vanduo aliejuje) sistemoje, susidurdama su produkto atskyrimo problema nuo sintezės terpės. Dalelių surinkimui naudojami metodai, pavyzdžiui, micelės destabilizavimas, dažniausiai sukelia dalelių aglomeraciją.

Literatūroje aprašyti ir keli atvejai apie tiesioginių micelių taikymą CoFeO_2 nanodalelių sintezei naudojant natrio dodecilsulfatą [139, 140]. Šiame darbe buvo sukurtas chemometrinis modeliavimas ferito dalelių dydžio priklausomybės nuo sintezės sąlygų prognozavimui, t.y. reaguojančių medžiagų (metalų druskų, reduktoriaus ir paviršinio aktyvumo medžiagos) koncentracijos ir temperatūros. Vėliau sumodeliuotas sintezės principas buvo panaudojamas MnFe_2O_4 ir MgFe_2O_4 feritų gamyboje [140, 141].

2.4. Metalinių nanodalelių apsauga nuo oksidacijos ir stabilizavimas

Metalų nanodalelės yra termodinamiškai nestabilios, todėl sunku išlaikyti sistemą nesikeičiant jos savybėms. Tokio mažo dydžio dalelės turi tendenciją susijungti į aglomeratus, kad sumažėtų jų didelė paviršinė energija,

kuria būdinga didelio paviršiaus ploto nanodalelėms. Todėl nanodalelių panaudojimo specifika lemia griežtus reikalavimus jų savybėms: cheminei sudėčiai, dalelių pasiskirstymui pagal dydžius, magnetinių savybių stabilumui ir adsorbcinėms savybėms. Pavyzdžiui, neapsaugotos magnetinės Fe, Co ir Ni nanodalelės ir jų metaliniai daugiakomponentiniai dariniai yra chemiškai aktyvūs ir lengvai oksiduojasi ore, todėl praranda magnetines savybes ir dispersiškumą. Tokiu atveju, viena iš pagrindinių problemų yra „plikų“ nanodalelių apsaugojimas nuo oksidacijos ore ir korozijos agresyviose terpėse sintezės metu ir po sintezės. Nanodalelių apsaugojimo būdus galima suskirstyti į dvi dideles grupes: (1) padengimas organinėmis medžiagomis (mažos molekulinės masės medžiagomis – PAM, stambiamolekulinėmis medžiagomis – polimerais ir biogeninėmis medžiagomis) [142–144] ir (2) padengimas neorganinių medžiagų sluoksniu: nemetalais/nemetalų oksidais [145].

Modifikuotų nanodalelių panaudojimas yra greitai plintanti dėl išskirtinių nanodalelių savybių: dispersiškumo; didelio paviršiaus ploto; itin mažo dydžio; didelio reaktyvumo ir lengvo atsiskyrimo – katalizėje, biojutiklių gamyboje, imunologijoje, magnetinio rezonanso tyrimuose, optikoje bei elektronikoje [146].

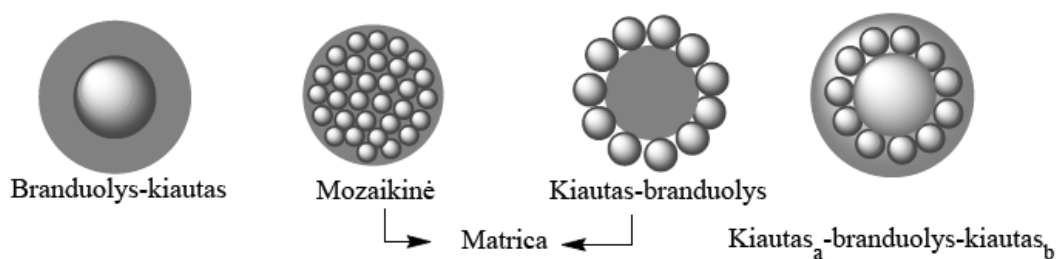
Labai paprastas metodas apsaugoti nanodalelių paviršius yra kontroliuojamoji oksidacija – nanodalelių paviršiaus pasyvacija, kuri gali būti atlikta įvairiais būdais. Peng ir kt. grupė įvykdė nanodalelių paviršiaus pasyvaciją dujų fazėje, panaudojant dujų plazmos kondensacijos tipo nusodinimo aparatą [147]. Boyen ir kiti parodė, kad kontroliuojamą Co nanodalelių paviršiaus oksidaciją galima vykdyti deguonies plazmoje [148]. Šis oksidacijos būdas naudojamas tuo atveju, kai reikia gauti aiškiai apibrėžtus feromagnetinės šerdies ir anti-feromagnetinio kiaučio storius. Bönnemann grupei pavyko gauti stabilų CoO sluoksnį ant Co nanodalelių paviršiaus ir apsaugoti Co daleles oksido sluoksniu nuo tolimesnės oksidacijos naudojant sintetines dujas [149].

Šiuo metu paplitęs magnetinių Fe dalelių naudojimas ir pritaikymas inžinerijoje ir medicinoje, bet dėl greitos ir nekontroliuojamos geležies dalelių

oksidacijos ore išskyla susidomėjimas $\text{Fe}@Fe_xO_y$ nanodalelių paruošimu (Fe nanodalelių padengimas oksiduotu Fe_xO_y sluoksniu) [150]. Vykiant švelnią Fe nanodalelių paviršiaus oksidaciją, įmanoma išsaugoti jų magnetines savybes ir sustabdyti korozijos vystymąsi gilyn. Kuhn ir kt. [151] atliko 35 nm $\text{Fe}@Fe_xO_y$ nanodalelių sintezę naudojant tuščiavidurį išbarstymo klasterinį katodinių šaltinį. Gautos nanodalelės pasižymi dideliu atsparumu oksidacijai, tačiau jų dydis apsinkina pritaikymą biologinėse sistemose. [152] darbe buvo aprašytas $\text{Fe}@Fe_xO_y$ nanodalelių gavimas cheminės redukcijos metu aukštoje temperatūroje. Paaiškėjo, kad šiuo metodu gautų $\text{Fe}@Fe_xO_y$ nanodalelių magnetinės savybės išlieka stabilios daugiau nei mėnesį, tačiau dalelių paviršiaus padengimas papildomais paviršinio aktyvumo medžiagų arba tauriųjų metalų kiautais suteikė didesnę stabilumą ir ilgaamžiškumą, išlaikant magnetines savybes ilgiau nei vienerius metus. Kitame darbe [153] $\text{Fe}@Fe_xO_y$ nanodalelės (3–20 nm) buvo gautos mikroemulsijos metodu vykdant FeCl_3 redukciją NaBH_4 , esant paviršinio aktyvumo medžiagų – cetilo trimetiloamonio bromido ir n–butanolio mišiniui. Gautos geležies dalelės buvo praplautos dejonizuotu vandeniu ir metanoliumi, po to perkeltos į oksiduojantį trimetilamino N–oksido ($((\text{CH}_3)_3\text{NO})$) ir izopropilo alkoholio tirpalą. Priklausomai nuo trimetilamino N–oksido ($((\text{CH}_3)_3\text{NO})$) koncentracijos ir veikimo trukmės, gaunamas storas Fe_xO_y sluoksnis geležies dalelių paviršiuje [154] arba galima pilna Fe dalelių oksidacija iki Fe_3O_4 [155]. Siekiant pagerinti geležies nanodalelių stabilumą svarbus yra geležies dalelių paviršiaus pasyvavimas – oksidacija Ar aplinkoje. Ši dviejų etapų oksidacijos metodika leidžia pagaminti atkuriamos oksiduotos geležies nanodaleles su panašiomis magnetinėmis savybėmis.

Pastaraisiais metais didelės pastangos buvo skirtos nanostruktūrinių medžiagų, kurios pasižymi konkrečiomis funkcinėmis savybėmis, projektavimui ir kontroliuojamai gamybai. Geležies/geležies oksidų nanodalelių padengimas organinių medžiagų sluoksniais atskleidė potencialų šių nanodalelių pritaikymą keliose srityse. Organinių junginių, dengiančių magnetines nanodaleles, funkcionavimo principai susideda iš dviejų

pagrindinių tikslų: (1) išsaugoti magnetinių nanodalelių savybes ir (2) išsaugoti organinių molekulių savybes [145]. Paprastai priimama, kad nanodalelė yra branduolys. Organinėmis medžiagomis dengtos nanodalelės gali sudaryti 3 tipų struktūras: branduolys–kiautas, matrica ir kiautas_a –branduolys– kiautas_b . Organinėmis medžiagomis dengtų nanodalelių struktūros pavaizduotos 2.2 pav. Modifikuotų nanodalelių struktūrose branduolio vietą gali užimti bet kokia nanodalelė, tuo pačiu metu kiautu gali būti bet kokios rūšies organinis junginys. Matricą sudaro dvi tipinės struktūros: mozaika ir kiautas–branduolys. Kiauto–branduolio struktūros atveju kiauto vaidmenį atlieka nanodalelės, o branduolio–organinė medžiaga. Tokiu atveju, tarp nanodalelės–kiauto ir organinės medžiagos–branduolio gali susidaryti cheminės jungtys. Mozaikinė struktūra gaunama dengiant daug tolygiai pasiskirsčiusių vienodų nanodalelių. Tarp įvairių matricų, kurios gali būti panaudotos nanodalelių įtvirtinimui, polimerai užima ypatingą vietą, nes dauguma iš jų pasižymi plataus spektro savybėmis. Kiautas_a –branduolys– kiautas_b struktūra gaunama laikantis sluoksnio po sluoksnio gamybos technologijos – iš pradžių sukuriama kiautas–branduolys struktūra, ant kurios dengiamas papildomas kiautas (organinės medžiagos sluoksnis). Tokiu būdu, kiautu_a ir kiautu_b gali būti panaudojamos ta pati arba skirtingos organinės medžiagos. Be to, atitinkamai suderinant tam tikrų savybių turinčias nanodaleles ir organines medžiagas, galima pagaminti naujas sistemas, turinčias pageidaujamų mechaninių, elektrinių, magnetinių ir optinių savybių.



2.2 pav. Pagrindinės galimos struktūros, sudarytos iš dengiančių organinių medžiagų ir nanodalelių [145].

Vienas iš micelinių sintezės variantų yra nanodalelių gamyba, esant dengiančioms medžiagoms, pavyzdžiui, paviršinio aktyvumo medžiagoms, polimerams arba biomolekulėms, adsorbuojančioms ant nanodalelių paviršiaus arba chemiškai reaguojančioms su nanodalelėmis. Paviršinio aktyvumo medžiagos, polimerai ir biomolekulinės dangos (sluoksniai) dažnai naudojamos nanodalelių stabilizavimui, apsaugojimui nuo aglomeracijos sintezės/po sintezės metu ir monodispersiškumo palaikymui. Klasikinis PAM nanodalelių gamyboje pritaikymo pavyzdys – oleino rūgštis. Oleino rūgštis, sudarydama tankų apsauginį monosluoksnį, plačiai ir sėkmingai taikoma monodispersiškų ferito nanodalelių sintezėje [145].

Mažos molekulinės masės paviršinio aktyvumo medžiagos suskirstamos į: tirpstančias aliejuje, tirpstančias vandenyje ir amfipatinėmis savybėmis pasižyminčias medžiagas. Prie tirpstančių PAM aliejuje priskiriamos hidrofobinės medžiagos, pavyzdžiui, riebiosios rūgštys, alkilfenilas ($n = 6\div 10$, linijinės arba šakotos struktūros) ir kt. Hidrofobinės medžiagos nėra linkusios sąveikauti su vandeniu. Tirpaluose suformuoja atskirus sluoksnius ar mices. Priešingai, prie tirpstančių PAM vandenyje priskiriamos hidrofilinės medžiagos, pvz., amonio druskos, poliolas, licinas ir kt. Tokios medžiagos pasižymi savybėmis sudaryti su vandens molekulėmis vandenilinius ryšius. Tuo tarpu, amfipatinės medžiagos dažniausiai sudarytos iš molekulių fragmentų, iš kurių vieni sudaro hidrofobinius, kiti – hidrofilinius kompleksus bendroje molekulėje. Tokios molekulės sąveikauja tiek su vandeniu (poline medžiaga), tiek su nepolinėmis molekulėmis. Vandeniniame tirpale amfipatinės molekulės dažniausiai susikooperuoja į tvarkingas struktūras, kur jų hidrofiliniai galai kontaktuoja su vandeniu, hidrofobiniai - tarpusavyje. Tokios struktūros pavyzdys – sieros lizinas.

Keletas autorių paskelbė darbus apie geležies oksidų nanodalelių padengimą ir dispergavimą į tirpstančiomis aliejuje paviršinio aktyvumo medžiagomis. Sahoo ir kt. [156] pavyko gauti 6–8 nm dydžio magnetito nanodaleles padengtas oleino, lauro rūgštimis, dodecilo fosfonatu, heksadecilo fosfonatu ir diheksadecilo fosfatu. Buvo nustatyta, kad alkilo fosfonatai ir

fosfatai gali būti panaudojami termodinamiškai stabilių magnetito nanodalelių dispersijų gamyboje. Tyrimų rezultatai parodė, kad alkilo fosfonatų ir fosfatų ligandai suformuoja kvazi–dvisluoksne struktūrą, kai pirmas sluoksnis tvirtai sujungtas su nanodalelių paviršiumi.

Šiuo metu didelis dėmesys skiriamas geležies oksidų nanodalelių gamyboje naudojant tirpstančias vandenyje PAM. Toks susidomėjimas aiškinamas gera nanodalelių apsauga nuo aglomeratų susiformavimų, biologiniu susiderinimu (tinkamas proteinams, antikūnams, biotinui, DNR), mažu nuodingumu ir biologiniu skaidumu. Fe_xO_y nanodalelės padengtos tirpstančiomis vandenyje PAM plačiai naudojamos biologiniuose tyrimuose ir bioutilizavime. Geriausias šito metodo taikymo pavyzdys yra feroskysčių stabilizavimas [146]. Metodo esmė yra išlaikyti feroskysčių paviršiaus krūvį [157] ir naudoti tinkamas paviršinio aktyvumo medžiagas [158, 159]. Pavyzdžiui, magnetito nanodalelės, gautos cheminio nusodinimo būdu iš Fe^{2+} ir Fe^{3+} druskų amonio arba natrio šarmo terpėje, dažniausiai įkrautos neigiamai, kas skatina dalelių aglomeraciją. Taigi šios medžiagos nėra tinkamos feroskysčių paviršiaus krūvio palaikymui, o gauti stabilią koloidinę sistemą padeda paviršinio aktyvumo medžiagos ir vandeninio tetrametilamonio hidroksido arba perchloro rūgšties panaudojimas [157]. Terpė, kurioje yra magnetito nanodalelių, parūgštinama azoto rūgštimi. Toliau magnetito nanodalelės oksiduojamos geležies nitratu iki mahemito. Po centrifugavimo ir redispergavimo vandenyje gaunamas teigiamai įkrautas γ - Fe_2O_3 feroskystis, nes hidroksi grupės yra protonuotos rūgštinėje terpėje [160]. Dažniausiai, tokio tipo skysčiai yra stabilūs, kai terpės pH mažiau 5 (rūgštinė) arba daugiau 8 (šarminė).

Kitas galimas nanodalelių sintezės būdas yra sujungti hidrofilinę PAM su hidrofobine. Vienintelis šio tikslo įgyvendinimo būdas – ligandų mainų reakcija [161]. Ligandų mainai yra gerai žinomas metodas nanodalelių paviršiaus savybių pertvarkymui. Šio metodo principas susijęs su ligandų pridėjimu į koloidinį tirpalą, dengiančių nanodalelių paviršių, pakeitimą. Šį metodą pritaikė Sun ir kt. [99]. Jie pagamino 3–20 nm magnetito nanodaleles,

vykdant geležies(III) acetilacetanato ir 1,2–heksadekandiolo reakciją aukštoje temperatūroje ir dalyvaujant oleino rūgščiai ir oleilaminui. Reakcijos metu, hidrofobinės grupės ant nanodalelių paviršiaus pakeičiamos hidrofilinėmis, pavyzdžiui, sumaišius su bipoliarine PAM – tetrametilamonio 11–aminoundekanoatu. Taip gaunamos labai stabilios nanodalelės vandens terpėje.

Žinoma, kad stambiamolekulinės medžiagos gali chemiškai reaguoti arba adsorbuotis nanodalelių paviršiuje, suformuodamos viengubą arba dvigubą apsaugos sluoksnį [162, 163], kuris sterinės repulsijos principu stabilizuoja nanodaleles suspensijoje.

Šiuo metu vystomos dvi polimerų pritaikymo sritys nanodalelių sintezėje. Pirma iš jų susijusi su funkcinių polimerų taikymo ribų išplėtimu. Pavyzdžiui, Gupta ir kt. [164] paskelbė darbą apie polimerizacijos proceso panaudojimą, vykdant magnetinių geležies oksido nanodalelių modifikavimą polietilenglikoliu. Buvo susintetintos aukštos kokybės monodispersinės 40–50 nm geležies oksido nanodalelės aeroxolio–OT(AOT)/n–heksano atvirkštinėse micelėse azoto atmosferoje. Pažymėtina, kad atliktas pagal standartus 3–(4,5–dimetiltiazol–2–il)–2,5–tetrazolio bromidu žmogaus odos fibroplastams citonuodingumo tyrimas parodė modifikuotų geležies nanodalelių netoksiškumą ir galimybę naudoti *in vivo/vitro* biomedicininuose tyrimuose. Kita kryptis siejama su polimerinių medžiagų panaudojimu apibrėžtos formos, kontroliuojamo dydžio ir sudėties monodispersinių nanodalelių sintezei. Monodispersinių geležies oksido nanodalelių mikroporingoje polimerinėje matricoje sintezė (2.2 pav.) buvo sėkmingai vykdoma taikant monomerų polimerizacijos metodą. Zhang ir kt. naudoja polimerinius mikroziolius – šabloną geležies oksidų sintezei [165]. Geležies oksido nanodalelės buvo gautos mikrogelyje cheminio nusodinimo reakcijos būdu, bet pradžioje geležies druskos tirpalas buvo sumaišytas su poli(N–izopropilo akrilamido–akrilo rūgšties–2–hidroksietil akrilato) mikrogelio dalelėmis, sujungtomis N, N'–metileno bisakrilamidu (BIS). Jie parodė, kad galima pagaminti iš anksto nustatyto dydžio nanodaleles išlaikant subtilią pusiausvyrą tarp

reakcijos atlikimo sąlygų, mikrogelio sudėties, šablono struktūros ir gaminamų nanodalelių koncentracijos mikrogelyje.

Naudojant atomo pernašos radikalinės polimerizacijos (APRP) metodą galima pagaminti „branduolys–kiautas“ struktūros monodispersines nanodaleles. Šiuo metodu galima lengvai kontroliuoti polimero molekulinę masę ir kiaučio storį. Nanodalelių modifikavimui APRP metodu naudojami blokiniai kopolimerai, sujungti/susiūti polimerai ir įvairūs kopolimerai. Sun ir kt. įvykdė modifikuotu polisterenu geležies oksido („branduolys–kiautas“) nanodalelių sintezę [166]. Iš pradžių geležies oksido nanodalelių paviršius buvo inicijuojamas kovalentinių ryšių sudarymui, vykdant ligandų mainų ir trietoksisilano, turinčio APRP iniciacijos centrus, kondensacijos reakcijas. Toliau polisterenas prisijungė prie nanodalelių paviršiaus APRP reakcijos metu, sudarydamas kovalentines jungtis.

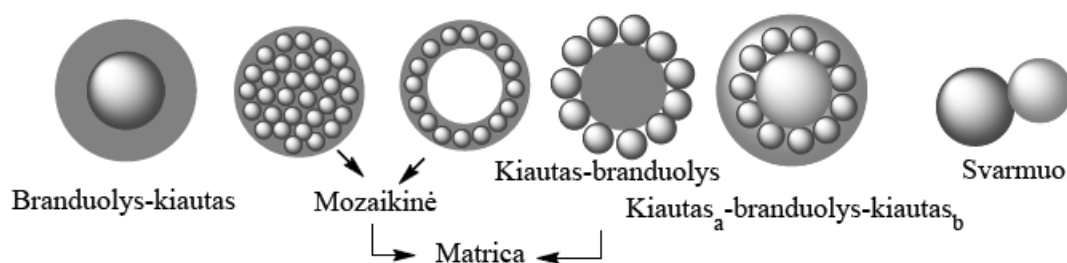
Didžiausias polimerinių medžiagų panaudojimo trūkumas nanodalelių sintezėje – magnetinių dalelių soties įmagnetėjimo reikšmių sumažėjimas. Būna atveju, kai polimerinės medžiagos neapsaugo labai reaktyvių metalinių nanodalelių nuo oksidacijos. Be to, apsauginis polimerinis sluoksnis lengvai pašalinamas rūgštimi ir kai kurios polimerinės dangos pasižymi žemu stabilumu aukštoje temperatūroje [78]. Todėl metalinių magnetinių nanodalelių apsauginių ir stabilizavimo metodų vystymasis yra labai svarbus ir iki šiol aktualus.

Kartais nebūtina pridėti paviršinio aktyvumo medžiagų/polimerų, nes nanodalelės išlieka stabilios oksiduojančiame aplinkos poveikyje, pavyzdžiui, geležies nanodalelės gautos naudojant geležies druskų deoksidaciją vandeniniame etanolio ir borohidrido mišinyje [167–168]. Šiuo atveju, ant metalo susiformuojamas prisotintas boru sluoksnis, kuris pasyvuoja nanodalelių paviršių ir neleidžia joms jungtis į aglomeratus ar oksiduotis.

Kaip matyti iš 2.3 pav., neorganinėmis medžiagomis padengtų nanodalelių struktūras galima suskirstyti į penkis pagrindinius tipus: branduolys–kiautas, mozaika, kiautas–branduolys, kiautas_a –branduolys– kiautas_b ir svarmuo. Ryškūs branduolio–kiauto struktūros pavyzdžiai yra

Me@Me; Me_xO_y@Me; Me@Me_xO_y ir Me_xO_y@ Me_xO_y, kai branduolio vaidmenį atlieka reaktyvios Fe, Co, Ni arba jų oksidų nanodalelės, o kiaučio – pavyzdžiui, anglis [169–170]; taurieji metalai, tokie pat, Ag [171–172]; Au [150, 173, 174]; Pt [175]; Pd [176]; papildomai nusodinti mažai aktyvių metalų oksidų sluoksniai, pavyzdžiui, ZnO; MgO; CaO; SnO₂; Al₂O₃ [177–182]; magnetinių metalų oksidai CoO; NiO; CoFe₂O₄ [183–184]; optinėmis ir elektroninėmis savybėmis pasižymintys medžiagų sluoksniai TiO₂; ZnS; Y₂O₃ [185–190] ir t. t.

Mozaikinių matricos struktūros pagrindu dažniausiai naudojamas silicio dioksidas [191–194]. Kiautas_a–branduolys–kiautas_b struktūra gaunama laikantis sluoksnį po sluoksnio gamybos technologijos – iš pradžių sukuriama kiaučio–branduolys struktūra, ant kurios dengiamas kiaučio (organinės medžiagos sluoksnis). Tokiu būdu, kiaučiu_a ir kiaučiu_b gali būti panaudojamos tos pačios arba skirtingos neorganinės medžiagos, metalai ir kvantiniai taškai. Svarmens struktūra susidaro nanodalelių epitaksinio augimo atveju naudojant neorganines kristalo užuomazgas.



2.3 pav. Pagrindinės galimos struktūros, sudarytos iš dengiančių neorganinių medžiagų sluoksnio/šablono ir nanodalelių [145].

Alternatyvus magnetinių nanodalelių apsaugojimo metodas yra dispergavimas/įdėjimas į tankią matricą, dažniausiai silicio dioksido arba anglies. Pažymėtina, kad apsauginis apvalkalas gali ne tik stabilizuoti nanodaleles, bet ir gali būti panaudotas papildomai modifikacijai, pavyzdžiui, kitomis nanodalelėmis arba įvairiomis ligandomis priklausomai nuo pritaikymo srities [195].

Nanodalelių modifikavimas silicio dioksidu turi keleta svarbių privalumų: (1) silicio dioksidas ne tik stabilizuoja nanodaleles, bet ir apsaugo nanodaleles nuo tarpusavios sąveikos ir aglomeratų susidarymo; (2) silicio dioksidas pasižymi hidrofilišėmis savybėmis, geru bioskalumu ir stabilumu; ir (3) silicio dioksido sluoksnio/šablono storis yra lengvai kontroliuojamas.

Dabartiniu laiku naudojami Stober'io metodai (zolio–gelio ir aerozolio pirolizės) geležies/geležies oksidų nanodalelių silicio dioksidu padengimui [145]. Pažymėtina, kad silicio dioksido dangos storis nuo 5 iki 200 nm gali būti reguliuojamas keičiant amonio, tetraetoksilano ir vandens koncentracijų santykį. Be to, Stober'io zolio–gelio metodu prie nanodalelių paviršiaus lengvai prijungiamos hidroksilo grupės vandeniniame tirpale. Tačiau, vykdant silicio dioksidu dengimą, sintetinamų nanodalelių dydis ir magnetinės savybės gali pasikeisti.

Gana paprastas ir dažnai naudojamas metalinių nanodalelių apsaugojimo metodas nuo oksidacijos yra dengimas tauriais metalais, vykdant redokso transmetalizavimo reakciją [196–198], mikroemulsijose [199–200], arba hidroksilamino užuomazgų naudojimas [201] ir t.t.

Atrodo, auksas idealiai tinka metalinių nanodalelių padengimui dėl savo mažo reaktyvumo. Pažanga magnetinių dalelių dengime auksu pažanga buvo pasiekta visai neseniai O'Connor'o grupės [197] visai neseniai. Jiems pavyko gauti 11 nm geležies nanodaleles padengtas aukso 2,5 nm sluoksniu. Nustatyta, kad tokiu būdu padengtos auksu geležies nanodalelės yra stabilios neutralioje ir rūgštinėje aplinkoje. Sintezė buvo vykdyta taip: FeCl_3 tirpalas iš pradžių buvo sumaišytas su 1–metil–2–pirolidinonu, po to gautas tirpalas buvo pridėtas į 1–metil–2–pirolidinono tirpalą su natriu ir naftalenu, intensyviai maišant kambario temperatūroje. Susiformavusios Fe nanodalelės buvo atskirtos centrifuguojant. Gautos Fe nanodalelės buvo sumaišytos su 4–benzilpiridinu ir, pridėjus bevandeninio HAuCl_4 ir 1–metil–2–pirolidinono mišinio, buvo įvykdytas Fe nanodalelių dengimas auksu.

Padengtos auksu magnetinės nanodalelės gali būti papildomai modifikuojamos medžiagomis, turinčiomis tiolų grupes. Toks nanodalelių

modifikavimas leidžia taikyti jas katalizėje ir optikoje [202]. Tačiau vienas nemažai svarbus šios sintezės trūkumas yra aukso druskų brangumas, kuris stabdo šios metodikos laisvą taikymą magnetinių nanodalelių apsaugai nuo oksidacijos.

Paprastas nanodalelių dengimo būdas metalais yra susijęs su vieno metalo jonų redukcija, pavyzdžiui, Ag^+ arba Au^+ . Mandal ir kt. [173] gavo 18–30 nm geležies oksido nanodaleles, padengtas Au arba Ag sluoksniu, ilgą laiką išlaikančias stabilumą.

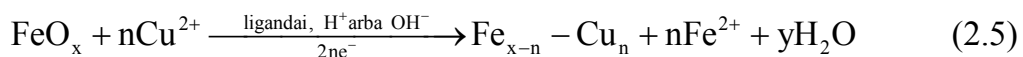
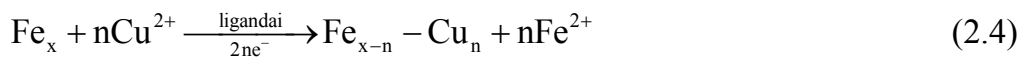
Kitas dažnai naudojamas nanodalelių dengimo būdas metalais – metalo jonų redukcija ant mažos molekulinės masės paviršinio aktyvumo medžiagos, polimero arba SiO_2 sluoksnio. Tokiu būdu padengtas auksu geležies oksido nanodaleles galima papildomai modifikuoti biomolekulinėmis medžiagomis, sujungiant per $-\text{SH}$ grupes [174]. Teng ir kt. pavyko gauti $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{Pt}$ apibrėžto dydžio nanodaleles su kontroliuojamu Pt sluoksnio storium, vykdant „vieno indo“ nuoseklią sintezę [175].

Tačiau perspektyvus ir pigiausias geležies grupės metalų nanodalelių modifikavimo ir apsaugojimo nuo oksidacijos būdas yra cheminė transmetalizavimo variu reakcija. Tokio tipo reakcija jau buvo sėkmingai pritaikyta Co nanodalelių padengimui vario sluoksniu [203]. Guo ir kt. įvykdė vidutinio $3,2 \pm 0,6$ nm dydžio Co nanodalelių modifikavimą vario sluoksniu cheminės transmetalizacijos metodu kambario temperatūroje vandeniniame vario citratiname tirpale. Iš pradžių buvo pagamintos Co nanodalelės cheminio nusodinimo būdu, redukuojant CoCl_2 tirpalą superhidridu (ličio trietilborohidridas tetrahidrofurane), naudojant PAM – sulfobetainą. Toliau sintetintos Co nanodalelės buvo perkeltos į vario sulaftinį–citratinį tirpalą (pH 4) vienai valandai. Atlikus gautų branduolio–kiauto struktūros nanodalelių tyrimus paaiškėjo, kad magnetinės kobalto savybės išliko nepakitusios ir kobalto oksidas nebuvo aptiktas. Įvykdytas Co nanodalelių variu modifikavimo būdas buvo panaudojamas Fe nanodalelių dengimui [204]. Tačiau išryškėjo, kad panaudotas būdas kobalto nanodalelių dengimui variu netinkama geležies nanodalelių modifikavimui, nes šiuo atveju Cu sluoksnis nesusidaro ant Fe

nanodalelių paviršiaus, priešingai, vyksta visiškas Fe nanodalelių tirpimas ir susidaro Cu dalelės pagal šią schemą: $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$. Todėl buvo bandoma atlikti geležies nanodalelių paviršiaus modifikavimą anglimi kaitinant $450\text{ }^\circ\text{C}$. Paaiškėjo, kad susidaręs anglies apvalkalas apsaugo geležies nanodaleles nuo oksidacijos rūgščioje terpėje ir geležies nanodalelės išlaiko feromagnetines savybes.

Literatūroje aprašyti magnetiniai skysčiai gaunami ir tiriama terpėse, kurios patogios atlikti tyrimams, pavyzdžiui, vandenyje stabilizuotos magnetinės Fe dalelės [205] vinilo polimere [206], oktanole arba polivilpirolidine [207], piridine [208], tetrahidrofurane [209], oktilo eteryje [210–211], tačiau gauti rezultatai mažai pritaikomi tribosistemoms kurti ir tirti.

Norint transmetalizavimo reakciją – cementaciją panaudoti geležies nanodalelių apvilkimui variu, būtina kontroliuoti ir valdyti nusėdančio ant nanodalelių vario kiekį. Šios reakcijos žinomos nuo seno ir naudojamos vario utilizavimui iš variavimo tirpalų geležies drožlėmis arba dulkėmis (mikrodalelėmis) [212]. Geležies atveju tokių reakcijų schema (2.4 ir 2.5 lygtys) užrašoma taip:



Vis daugiau vystosi metalų/metalų oksidų nanodalelių dengimas paprastomis mažai aktyviomis metalų oksidų dangomis. Anot Li ir kt. pavyko gauti stabilias ore Fe_3O_4 nanodaleles, padengtas Al_2O_3 sluoksniu [213]. Hong ir kt. atliko Fe_3O_4 nanodalelių dengimą ZnO sluoksniu cheminės nusodinimo reakcijos būdu, naudojant cinko acetatą ir amonio karbonatą [182]. Jie teigia, kad gautos branduolio–kiauto struktūros $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ nanodalelės yra žymiai stabilesnės nei "plikos" Fe_3O_4 . Tačiau gautos nanodalelės nepasižymi monodispersškumu ir geromis magnetinėmis savybėmis. Cheon ir kt. aprašė Fe_3O_4 nanodalelių modifikavimą CoFe_2O_4 sluoksniu, vykdant redokso reakciją [177, 184]. Wang ir kt. aprašė supermagnetinių $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CdSe}@\text{ZnS}$

nanodalelių sintezę [188]. Gautos vidutinio 20 nm dydžio nanodalelės buvo lengvai atskiriamos nuo sintezės terpės paprastu magnetu. Taip pat Li ir kt. aprašė $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ nanodalelių sintezės būdą [189]. Fe_3O_4 nanodalelių dengimas TiO_2 susideda iš trijų stadijų. Pradžioje vykdant solvoterminę reakciją pagaminamos magnetito nanodalelės. Magnetito nanodalelės buvo pagamintos redukuojant FeCl_3 tirpalą etilenglikoliu. Etilenglikolis atliko reduktoriaus ir terpės vaidmenį. Toliau įvykdžius hidroterminę gliukozės polimerizacijos ir karbonizacijos reakciją, sintetintos magnetito nanodalelės buvo padengtos plonu karbono sluoksniu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$. Galiausiai, po hidrolizuotas tetrabutiltanato adsorbcijos ant kompozito paviršiaus, kalcinavimo metodu paruoštos nanodalelės buvo padengtos TiO_2 sluoksniu azoto aplinkoje. Tokios struktūros kompozitas buvo sėkmingai pritaikytas patogeninių bakterijų naikinimui [190].

Nanodalelių suspensijų sukūrimo ir stabilizavimo principai bei jų savybių sąsajos su sudėtimi ar mišinio paruošimo ypatumais dar nėra gerai iširtos. Suspensijos nėra stabilios termodinamiškai (išskyrus kai kuriuos mikroemulsijų atvejus), t.y. per trumpesnę ar ilgesnę laikotarpį suspensijos išsisluoksniuoja į dvi fazes - vienalytį skystį ir vienalytę (koncentruotą) kietąją fazę. Tačiau PAM (emulsikliais) šis išsisluoksniavimas gali būti sustabdomas.

Paviršinio aktyvumo medžiagų pavadinimas kilęs iš jų gebėjimo kauptis polinių ir nepolinių fazių sąlytyje ir mažinti paviršiaus įtempimą. Pasiekusios kritinę koncentraciją vandenyje ar vandens (druskų) tirpale, PAM suformuoja micles, t. y. elektriškai neutralios koloidinio tirpalo dalelės. Micles gali suformuoti tokias PAM, kurios be poliarinės (hidrofilinės) dalies turi ir hidrofobinę, linijinio angliavandenilio $(\text{CH}_2)_n$ dalį, ne trumpesnę nei $n = 7$. Angliavandeniliuose (hidrofobiniuose tirpikliuose) PAM suformuoja atvirkštines micles [214]. Paviršinio aktyvumo medžiagų dauguma, tokių kaip natrio dioktilsulfosukcinatas [215–216], cetilmetilamonio bromidas [217], natrio dodecilsulfatas [218] ir polietoksilatai [219] naudojama pagerinti gautų dalelių morfologiją ir optimizuoti jų cheminius parametrus [220]. Pavyzdžiui, vykdant Fe dalelių sintezę, pastebėta įdomi paviršinio aktyvumo medžiagų

įtaka geležies kristalo struktūrai. Pavyzdžiui, jei naudojama anijoninio tipo paviršinio aktyvumo medžiaga (natrio dioktilsulfoksucinas), tai suformuojama kubinė centruota α -Fe kristalinė gardelė (bcc) [221]. Ir priešingai, jei naudojama nejoninė paviršiaus aktyvumo medžiaga (nonil- ir fenol- polietoksilatas), tai susidaro kubinė šonuose centruota kristalo gardelė (fcc) [222]. Be to, paviršinio aktyvumo medžiagos turi savybę adsorbuotis susidariusių nanodalelių paviršiuje ir tuo pačiu apsaugoti nuo galimos aglomeracijos.

Yra žinomi keli principai, kuriais naudojantis kuriami emulsikliai suspensijų stabilizavimui. Trys pagrindiniai principai yra šie: elektrostatinė repulsija, sterinė repulsija ir mikrogelio formavimas [223].

Elektrostatinė repulsija pasinaudojama tuomet, kai emulsikliai adsorbuojasi ant disperguotos dalelės paviršiaus ir suteikia jai elektrinį krūvį. Tai dažniausiai atsitinka dėl to, kad dalis elektronų migruoja tarp dalelės, emulsiklio ir skysčio. Elektrostatinė repulsija būna ypač efektyvi suspensijose, turinčiose vandens, tačiau sėkmingai gali būti pritaikyta ir daug mažiau poliškiems skysčiams, tarp jų ir aliejams bei mineralinėms alyvoms. Tiesiog pastaruosiuose solvataciniai procesai mažiau prisideda prie elektrostatinio apvalkalo krūvio sustiprinimo ir reikia geriau optimizuoti emulsiklių savybes.

Sterinė repulsija taip pat remiasi emulsiklio molekulių adsorbcija ant disperguotos dalelės paviršiaus. Tačiau šiuo atveju molekulės orientuojamos taip, kad nuo disperguotos dalelės į šalis atsikištų sąlyginai standūs emulsiklių molekuliniai fragmentai, pavyzdžiui, policiklinės atšakos ir kt. Šios standžios atšakos nėra linkę adsorbuotis ant dalelės paviršiaus. Kai dalelės priartėja viena prie kitos, nuo jų atsikišę atšakos neleidžia joms suartėti tiek, kad pradėtų veikti aglomeracinės jėgos. Taip sustabdoma disperguotų dalelių aglomeracija ir pagerinamas suspensijų stabilumas. Sterinė repulsija pasižymi nemažai nejoninių emulsiklių, ypač polimerinės prigimties.

Mikrogelio suformavimas pagrįstas ne emulsiklio molekulių adsorbcija, o jų tarpusavio aglomeracija. Šios jėgos tarp emulsiklio molekulių sudaro lengvai išardomas grįžtamas jungtis, kurios yra pernelyg silpnos, kad priverstų

emulsikli kristalizuotis ar suformuoti atskiras micles. Susidaręs sąveikaujančių emulsiklio molekulių tinklas gali imobilizuoti disperguotas daleles, todėl sumažėja tikimybė, kad šios dalelės susidurs ir aglomeruos. Kadangi šio tinklo tarpmolekulinės jungtys yra silpnesnės, nei įprastinių gelių matricose, pasiekus tam tikrą dydį (dažniausiai mikronų ribose) nutrūkstančių jungčių skaičius viršija susidarančiųjų skaičių ir skystis nepraranda takumo.

Yra ir daugiau stabilizacinių mechanizmų suspensijų ilgaamžiškumui pagerinti. Galima į suspensiją įvesti mikroburbuliukų fazę arba pasiremti lamelinių struktūrų formavimu. Šie metodai yra taikomi daug rečiau ir todėl mažiau ištirti. Mažas ir šiais metodais besiremiančių emulsiklių pasirinkimas.

3. EKSPERIMENTŲ METODIKA

3.1. Medžiagos ir tirpalai

Tirpalų ruošimui naudotas distiliuotas vanduo, naudojamų reagentų grynumo kvalifikacija – „švarus analizei“, o paviršinio aktyvumo medžiagų – „švarus“. Tirpalų pH buvo kontroliuojamas pH–metru PICCOLO (Vokietija) ir koreguotas koncentruotu H₂SO₄ arba NaOH tirpalu.

Naudotos medžiagos geležies dalelių sintezei, analizei, elektrocheminiuose ir tribologiniuose tyrimuose pateiktos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Naudotų medžiagų sąrašas.

Reagentai	Medžiagų pavadinimai	Tiekėjai
Tepamosios medžiagos	Rapsų aliejus: RA Mineralinė alyva: SAE 10	UAB Naujas Kelias (Lietuva) SCT Lubricants, Klaipėda
Antioksidantas	Oktadecil–3–(3',5'–di–t–butil–4–hidroksifenil) propionatas (Irganox 1076)	Ciba Chemicals (JAV) (CAS RN 2082–79–3)
Paviršinio aktyvumo medžiagos	Blokinis kopolimeras (ENB 90R4) Oksietilintas alkoholis (OS–20) Glicerolio dilauratas (GLY G2L) Lanolinas (FVE VO2)	BASF Corp. (JAV) (CAS RN 26316–40–5) VitaChim (Rusija) Lonzest GDL (JAV) (CAS RN 27638–00–2) Kraft Chemical Company (JAV) (CAS RN 8006–54–0)
Naudojamos medžiagos sintezei ir analizei	Geležies sulfatas (FeSO ₄ ·7H ₂ O) Vario sulfatas (CuSO ₄ ·5H ₂ O) Natrio sulfatas (NaSO ₄ ·10H ₂ O) Sulfosalicilo rūgštis (C ₇ H ₆ O ₆ S·H ₂ O) Natrio hidroksidas (NaOH) Sieros rūgštis (H ₂ SO ₄)	Chempur (Lenkija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija)
Reduktoriai	Ličio trietilborohidridas (LiB(C ₂ H ₅) ₃ H) Natrio borohidridas (NaBH ₄)	Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija)
Organiniai tirpikliai	Heptanas (CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃) Acetonas (CH ₃ COCH ₃) Etanolis (C ₂ H ₅ OH)	Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija) Alfa Aesar GmbH&Co (Vokietija)

Suspensijų stabilizavimui naudoti emulsikliai (t.y. paviršinio aktyvumo medžiagos arba suspensijų stabilizatoriai). Tolesniame aprašyme trumpumo dėlei naudojami prekiniai PAM pavadinimai.

Paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM) GLY G2L (GLY), FVE VO2 (FVE), ENB 90R4 (ENB), OS–20 (OS) buvo tirpinamos distiliuotame

vandenyje, rapsų aliejuje ir mineralinėje alyvoje 50–60 °C temperatūroje vandens vonioje. Paruošti alyvų ir paviršinio aktyvumo medžiagų mišiniai atvėsinti iki kambario temperatūros. Tolimesnis Fe ir Fe@Cu suspensijų paruošimas atliktas kambario temperatūroje.

Fe dalelių suspensijų kūrimui ir naudojimui tribologinėse sistemose naudoti: (1) rapsų aliejus su mažu eruko rūgšties kiekiu, atitinkantis maisto kokybės standartą LST 1959, ir (2) SAE 10 mineralinė alyva, atitinkanti ISO kokybės standartą.

Visais atvejais rapsų aliejus ir mineralinės alyvos buvo naudojamos su 0,5 % antioksidantu Irganox 1076.

Fe dalelių ir geležies oksidų atskyrimui nuo alyvos fazės buvo naudojamas 96 % grynumo heptanas.

3.2. Tiriamųjų alyvų ir jų pagamintų suspensijų kinematinės klamos matavimai

Tiriamųjų alyvų (SAE 10 ir RA) ir jų pagamintų suspensijų kinematinė klampa išmatuota 22 ± 1 ir 75 ± 1 °C naudojant kapiliarinį Ostvaldo tipo viskozimetrą VPŽ–2 (Rusija) su 1,77 mm skersmens kapiliaru. Išmatavus tam tikro tūrio tiriamųjų skysčių ištekėjimo trukmę, kinematinė klampa ν apskaičiuojama iš 1 lygties:

$$\nu = \frac{g}{9.807} \cdot t \cdot K \quad (1)$$

čia ν – tiriamųjų alyvų ir pagamintų suspensijų kinematinė klampa ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$); g – laisvojo kritimo pagreitis (m s^{-2}); t – tiriamojo skysčio ištekėjimo trukmė (s); K – viskozimetro konstanta, kurios skaitmeninė vertė pateikta gamyklos techniniame biuletenyje ($K=1,088 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$).

3.3. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminiai tiriamųjų sistemų tyrimai atlikti kambario temperatūroje naudojant universalią elektrocheminių tyrimų sistemą AUTOLAB N302 bei programinę įrangą GPES. Geležies (Fe) ir vario (Cu)

elektrodo tyrimams naudoti elektrocheminiai metodai: linijinė voltamperometrija, chronopotenciometrija ir chronoamperometrija. Chronopotenciometriniuose tyrimuose sistemos atsakas į užduodamą potencialo arba srovės vertę buvo fiksuojamas kas 0,02–0,1 s. Voltamperometrinių tyrimų metu potencialo skleidimo greitis buvo vienodas – 2 mV/s. Darbiniais elektrodais buvo naudojami Fe (99,99 %, Alfa Aesar) ir Cu (99,99 % Alfa Aesar), kurių darbinis plotas atitinkamai 0,008 cm² ir 0,04 cm². Pagalbinis elektrodas – didelio paviršiaus ploto Pt viela, palyginamasis – Ag/AgCl, sotus KCl elektrodas. Visi darbe pateikiami potencialai sočiojo sidabro chloridinio elektrodo atžvilgiu. Siekiant išvengti chloridų patekimo į tiriamąjį tirpalą, panaudota dvigubo elektrolitinio rakto sistema. Elektrolitinis raktas užpildytas 0,5 M Na₂SO₄ tirpalu. Prieš kiekvieną matavimą Fe ir Cu elektrodai buvo mechaniškai poliruojami ir kruopščiai praplaunami distiliuotu vandeniu.

3.4. Dalelių dydžio įvertinimas dinaminio šviesos išbarstymo metodu

Šis metodas leidžia nustatyti dalelių dydį nuo kelių nanometrų iki kelių šimtų mikrometrų ribose. Kiekybiniai dalelių dydžio įvertinimo tyrimai atlikti dinaminio šviesos išbarstymo metodu (*Dynamic Light Scattering*) naudojant „Malvern zeta-sizer nanoS“ įrangą.

3.5. Fe dalelių korozijos alyvose įvertinimas fotokolorimetriniu metodu

Fe dalelių korozijos greitis alyvos fazėje buvo įvertinamas pagal nustatomą Fe(II) ir Fe(III) druskų kiekį tirpale matuojant optinį tankį fotokolorimetru КФК–2МП ir išreikštas ištirpusios geležies procentine dalimi nuo pradinio Fe kiekio.

Tiriamųjų bandinių paruošimas analizei atliktas tokiu būdu. Į 50 ml kolbutes įpilamas tam tikras kiekis standartinio FeSO₄ tirpalo (18; 36; 72; 144 ir 288 μl), įpiltas 1 ml 20 % sulfosalicilo rūgšties tirpalo ir paruoštas mišinys

praskiestas distiliuotu vandeniu iki žymės bei gerai išmaišytas. Standartinio FeSO₄ tirpalo koncentracija apskaičiuota iš metalinės 0,1 % Fe koncentracijos paruoštose suspensijose. Į vieną 3 cm storio kiuvetę įpiltas tiriamasis tirpalas, o į kitą – palyginamasis (paruoštas be FeSO₄, t. y. 1 ml 20 % sulfosalicilo rūgšties tirpalas vandenyje). Visose kolbutėse (išskyrus kontrolines kolbutes) išryškėjo daugiau ar mažiau intensyvi rusva spalva. Šios spalvos intensyvumas yra proporcingas tik Fe²⁺ ir Fe³⁺ jonų koncentracijai, nes sulfosalicilo rūgštis visur buvo imamas didelis perteklius. Po 5 minučių išmatuotas visų spalvotų tirpalų optinis tankis fotokolorimetru КФК-2МП esant šviesos bangos ilgiui 490 nm.

3.6. Rentgeno difrakcijos spektroskopija ir skenuojanti elektroninė mikroskopija

Fe miltelių rentgeno struktūrinis tyrimas buvo atliktas pagal Brego–Brentano schemą difraktometru DRON 3.0; rentgeno spindulių šaltiniu naudotas vario anodas (Cu K α spinduliavimas), Ni–filtras, 30 kV įtampa, 30 mA srovės stiprumas, bangos ilgis $\lambda=1,54056\text{Å}$. Spektras gautas skleidžiant kampą $2\theta 0,02^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$ greičiu.

Fe ir Fe@Cu miltelių paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos nustatytos naudojant JEOL JSM-5600 ir Hitachi Oxford Instruments FE–SEM SU70 skenuojančius elektroninius mikroskopus.

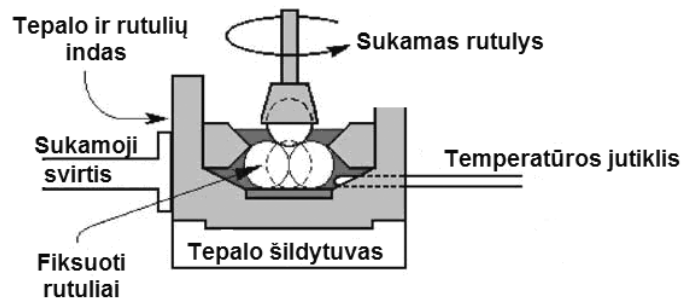
3.7. Tribologiniai alyvų ir jų suspensijų tyrimai

Tribologiniai rapsų aliejaus ir mineralinės alyvos su ir be Fe/Fe@Cu dalelių bandymai atlikti keturių rutulių FBW (*FBW – Four–Ball Wear*) ir slenkamojo–grįžtamojo judėjimo MUST (*MUST – Modular Universal Surface Tester*) tribomatuokliais.

3.7.1. Gautų tribosistemų tyrimai esant didelėms apkrovoms naudojant keturių rutulių testą

Tai plačiausiai naudojamas standartinis tepamųjų medžiagų dilimo charakteristikų matavimo bandymas.

Tyrimai atlikti 4-ių rutulių bandymo įrenginiu (gamintojas FALEX Corp. JAV) ir MAST-1 įrenginiais. Bandymo indo schema pavaizduota 3.1 pav. Rutulių rinkinį sudaro keturi 100Cr6 chromu legiruoti anglinio plieno rutuliai (\varnothing 12,7 mm, AISI 52100, kietumas $60 < \text{HRC} < 67$), jų sudėtis pateikta 3.2 lentelėje.



3.1 pav. Keturių rutulių bandymo indo schema [18].

Vienas viršutinis rutulys įtvirtinamas įrenginio veleno suklyje, panardinamas į alyvos indą ir centruojamas, kad vienodai liestųsi su visais trimis nejudamai įtvirtintais rutuliais. Taip suformuojamos trijų tribokontaktų zonos. Rutuliai apkraunami pasirinkta apkrova juos pneumatiškai spaudžiant iš apačios, ir viršutinis rutulys sukasi pasirinktą laiką ir greičiu. Tyrimai atlikti naudojant 150, 392 ir 588 N apkrovas.

Prieš tyrimą rutuliai, bandymo indas ir indo elementai plaunami ultragarsinėje vonelėje, naudojant heksaną, acetoną ir etanolį. Rutuliai įtvirtinami specialiame bandymų inde, kuris užpildomas tiriamą alyva (15–20 ml), kad apatiniai sutvirtinti rutuliai būtų pilnai panardinti į tiriamąją alyvą.

3.2 lentelė. Chromu legiruoto anglinio plieno AISI 52100 rutulių sudėtis, %.

Įeinamieji elementai	Sudėtis, %
C	0.98–1.10
Cr	1.30–1.60
Mn	0.25–0.45
Si	0.20–0.35
S	iki 0.025
P	iki 0.025
Fe	likęs kiekis

Tyrimo režimai ir parametrai pateikti 3.3 lentelėje. Duomenų palyginimui papildomi tyrimai atlikti naudojant standartinę bazinės alyvą ir bazinės alyvos + glicerolio monoleatas GMO mišinį.

3.3 lentelė. Tepamųjų medžiagų keturių rutulių trynimo proceso režimas.

	FALEX	MAST-1 (DIN 51350)
Medžiaga	Ø 12.7 mm nerūdijančio plieno 100Cr6	
Užduota apkrova, N	392 ir 588	150
Trynimo trukmė, val.	1 ir 2	1
Sukimosi greitis, min ⁻¹	1200	1420
Temperatūra, °C	75	20

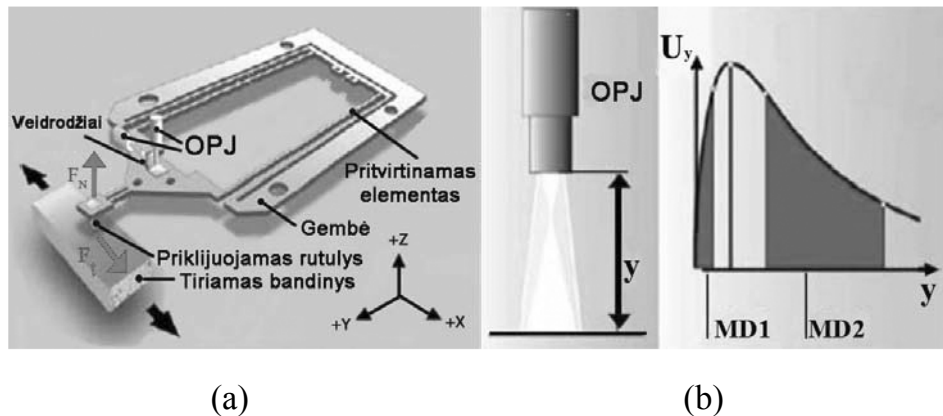
Po tyrimo matuojamas rutulių paviršių nudilimo pėdsakų skersmuo (nejudančių trijų rutulių dilimo pėdsakai skrituliai, besisukančio rutulio dilimo pėdsakas – apskritimas). Nudilimo pėdsakų skersmuo yra pagrindinis alyvų apsaugos nuo dilimo vertinimo kriterijus. Rutulių nudilimo pėdsakų skersmuo W (WSD – *wear scar diameter*) rutulių paviršiuose matuotas optiniu mikroskopu Axio, Carl Zeiss (Vokietija) įranga prieš tai kruopščiai išplovus juos ultragarso vonelėje nuo tepamųjų medžiagų likučių heptanu, acetonu ir etanoliu. Buvo išmatuojami šeši nudilimo pėdsako skersmenys ir pateikiama trijų rutulių vidutinė nudilimo pėdsako skersmens vertė. Nudilimo nuostolis apskaičiuojamas iš atskiro rutulio nudilimo skersmens ir po to išvedama vidutinė nudilimo nuostolio vertė (2 lygtis):

$$W_L = 3.14 \cdot (W_1^2 + W_2^2 + W_3^2) \quad (2)$$

čia W_L - nudilimo nuostolis (mm^2) ir $W_{1, 2, 3}$ - atitinkamo rutulio vidutinis nudilimo pėdsako skersmuo (mm).

3.7.2. Gautų tribosistemų tyrimai esant mažoms apkrovoms MUST mezo-tribometru

Slenkamojo–grįžtamojo judėjimo universalus paviršiaus mezo-tribometru (MUST, Falex Tribology NV, Belgija), „rutulio ant plokštumos“ metodu tiriami parametrai, turintys įtaką trynimui: paviršiaus šiurkštumas, adhezija ir medžiagų sąveikos (3.2 pav.) [224].



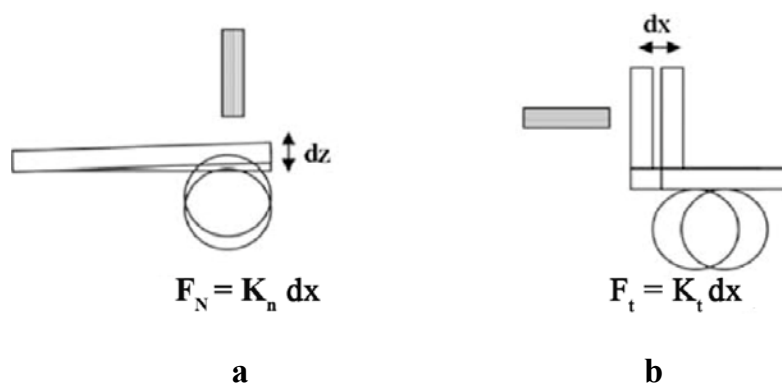
3.2 pav. Mezo-tribomatuoklio plieninė gembė trinties jėgos nustatymui (a); optinių pluošto jutiklių (OPJ) fotometrinių atstumo nustatymo dėsnis (b) [224].

Mezo-tribomatuokliu tyrimai vykdomi skirtingų veikiant statmenai jėgai (nuo μN iki mN). Mezo-tribomatuoklio matavimo elementas yra gembė ($25 \times 50 \text{ mm}$), kurią apibūdina trinties (k_t) ir apkrovos (k_n) standumo koeficientai (3.2 a pav.). Gembės poslinkis X ir Z ašių kryptimis nepriklauso vienas nuo kito ir nustatomas specialiais optinio pluošto jutikliais, pritvirtintais ant gembės lygiagrečioje ir statmenoje padėtyse. Taip pat ant gembės pritvirtinami du veidrodžiai –X ir –Z padėtyse (3.2 a pav.).

Du optiniai pluošto jutikliai – lygiagretus ir statmenas – pritvirtinami apytiksliai 1 mm atstumu nuo veidrodžių. Šviesa eina iš šviesos šaltinio ir imtuvu užfiksuojama atspindėta nuo veidrodžio, pritvirtinto ant gembės (3.2 a pav.). Šis priimtas šviesos signalas konvertuojamas optiniu elektroniniu keitikliu į elektros signalą. Optinių pluoštų keitiklio charakteristikos, $U_y=f(y)$,

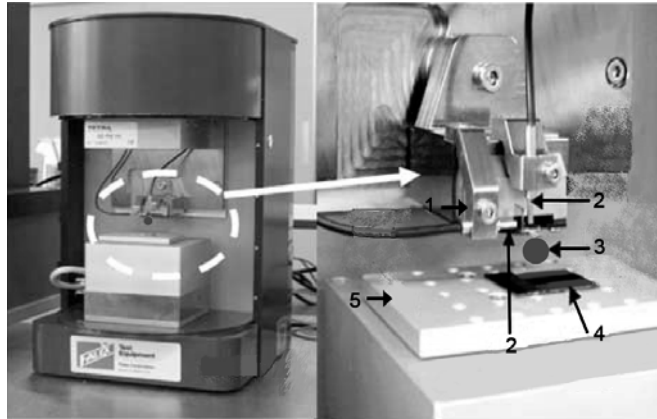
kur y yra esantis atstumas nuo veidrodžio paviršiaus, nustatomos fotometriniu atstumo nustatymo dėsniumi (3.2 b pav.). Su optiniais jutikliais galima dirbti dviejų matavimo diapazonuose: MD1, kuris duoda ryškų įtampos atsaką į pakankamai mažą atstumo pokytį; ir antrasis matavimo intervalas – MD2, kuris charakterizuojamas plačiu diapazonu. Įtampos pokytis užfiksuojamas, kai gembė pasislenka abejomis $-X$ ir $-Z$ ašių kryptimis (3.2 b pav.), ir pasikeičia priimamos šviesos intensyvumas.

Diferencialinė įtampa konvertuojama į stiprumo jėgą naudojant optinių pluošto jutiklių kalibravimo failus, jau užrašytus į prietaiso duomenų valdymo sistemą ir gembės spyruoklės standumo koeficientą. Taikomosios statmenų jėgų dydis kontroliuojamas užduodant gembės apkrovą ir matuojant jos nuokrypį dz (3.3 a pav.).



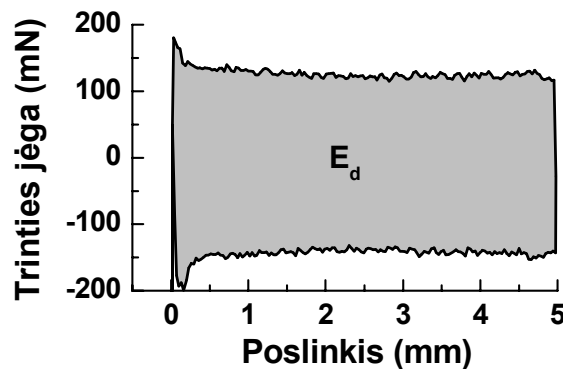
3.3 pav. Jėgos nustatymo principas mezo-tribomatuoklio pagalba (a) statmena ir (b) tangentine kryptimi [224].

Rutulys priklijuojamas ant gembės galo, o tiriamas bandinys pritvirtinamas ant staliuko, slenkančio į abi puses. Tyrimo metu užduodama amplitudė; taip pat užduodamas atitinkama apkrovos jėgos vertė (3.4 pav.).



3.4 pav. MUST mezo-tribometras ir jo komponentai: 1 – gembė, 2 – priklijuojamas rutulys, 3 – optiniai pluošto jutikliai poslinkio nustatymui, 4 – tiriamas bandinys, 5 – slenkamasis staliukas [224].

Ordinačių ašyje atidedant trinties jėgą, o ant abscisių – poslinkį, slenkamojo grįžtamojo poslinkio cikle gaunama trinties kilpa [225] (3.5 pav.).



3.5 pav. Trinties kilpos pavyzdys (E_d – išsklaidyta energija).

Trinties kilpos suintegruotas plotas yra lygus ciklo slenkamojo judėjimo metu išsklaidytai energijai E_d . Vidutinis trinties koeficientas, $\bar{\mu}$, apskaičiuojamas iš 3 lygties [225]:

$$\bar{\mu} = \frac{E_d}{2 \cdot F_N \cdot s} \quad (3)$$

čia $E_d = \int F_t \cdot dx$ yra ciklo metu išsklaidyta energija: F_t - trinties jėga, F_N - normalinė jėga ir s – pilnasis slydimo poslinkis.

Slenkamojo judėjimo bandymas atliekamas ant perlydyto vakuume AISI 52100 plieno (\varnothing 24 mm, 7,85 mm storio, 60 RHC kietumo, šiurkštumo parametras $R_a = 0,5 \div 0,65 \mu\text{m}$). Trinties tyrimo metu naudojami \varnothing 3,175 mm plieno 100Cr6 rutuliai. Prieš kiekvieną bandymą ant disko paviršiaus užpilama 2–3 ml tiriamos tepalo medžiagos, kuri tolygiai paskirstyta ant disko paviršiaus. Tyrimo parametrai nurodyti 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Tepamųjų medžiagų bandymo įrenginiu MUST režimai.

MUST bandymo režimai	
Medžiagos: rutulys:	\varnothing 3,175 mm, nerūdijančio plieno 100Cr6
diskas:	\varnothing 24 mm, nerūdijančio plieno 100Cr6
Poslinkio amplitudė, mm	5
Užduota jėga, mN	500; 750 ir 900
Slydimo greitis, mm/s	0,05; 0,5 and 2,6
Ciklų skaičius	50
Temperatūra, °C	23±3

4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. Geležies dalelių sintezė vandens ir alyvos terpėse

4.1.1. Paviršinio aktyvumo medžiagų

Nanodalelių suspensijų stabilizavimo tematika yra aktuali praktiniuose tyrimuose, tačiau publikuoti duomenys, pagrįsti eksperimentais, atliktais idealizuotomis sąlygomis: su vienu ar dviem cheminiais izomerais be priemaišų ant itin lygių paviršių (pavyzdžiui, gyvsidabrio ar žėručio), o organinė faze tarnavo oktanas, izooktanas. Deja, publikuotų darbų, identifikuojančių sėkmingai parinktus emulsiklius metalų ar jų oksidų nanodalelių suspensijoms tepimo alyvose paruošti aptikti nepavyko.

Šiame darbe geležies dalelių stabilizavimui vandeniniuose ir nevandeniniuose tirpaluose buvo naudojamos šios PAM:

ENB 90R4, t. y. Tetronic 90R4, kuris yra tik vienas blokinių kopolimerų variantas. Šie BASF kompanijos sukurti kopolimerai naudojami stabilizuojant emulsijas ar suspensijas pagal sterinės repulsijos mechanizmą. Šio tipo kopolimerų molekulės yra sudarytos iš lipofilinių ir lipofobinių blokų. ENB 90R4 yra ypatingas tuo, kad skirtingai nuo kitų blokinių kopolimerų, jo molekulės centre yra dvi funkcinės grupės – aminai. Aminai paprastai pasižymi silpnai bazinėmis savybėmis ir gali sąveikauti su rūgštinių savybių metalų oksidais, kurie dengia nanodalelių paviršių.

FVE V02 lanolinas yra lipidas, dažniausiai gaminamas iš avies vilnos perdirbimo atliekų. Skirtingai nuo įprastinių riebalų, FVE V02 neturi glicerolio dalies. Šio lipido esterinės jungtys sudaromos tarp riebalų rūgščių ir riebalų alkoholių, tarp kurių yra oleino rūgštis bei alkoholis.

GLY G2L glicerolio dilauratas yra gaminamas iš palmių aliejaus. Kelių procentų GLY G2L koncentracija alyvoje gali ne tik ženkliai pakeisti skysčio reologines savybes, bet ir suformuoti pusiau kietos konsistencijos fazę.

OS-20 oksietilintas alkoholis – tai monoalkiliniai polietilenglikolio eteriai pirminių riebiųjų alkoholių pagrindu. Žinoma, kad OS-20 naudojama,

kaip medžiaga, padedanti susidaryti mineralinės alyvos emulsijoms ir jas stabilizuojanti, taip pat pasižymi geromis drėkinimo ir plovimo savybėmis.

Glicerolio dilauratas ir lanolinas yra 100 % natūralios kilmės produktai iš atsinaujinančių resursų. Glicerolio dialauratas gali būti naudojamas maisto pramonėje, lanolinas taip pat pasižymi dideliu biologiniu skalumu. Blokinis kopolimeras gaminamas iš petrocheminių žaliavų, jo biologinis skalumas nėra didelis.

Darbe rėmėmės Chemijos institute dr. S. Asadausko grupės atliktų tyrimų rezultatais dalelių sedimentacijos greičio matavimų pagrindu nustatant naudojamų paviršinio aktyvumo medžiagų optimaliausias koncentracijas. Koncentracijos buvo įvertinamos logaritminiu principu parenkant 3–4 kartus didesnę ar mažesnę emulsiklio koncentraciją.

Blokinio kopolimero ENB efektyvumas yra gana vienodas tiek 0,3 %, tiek 1 % ar net aukštesnių koncentracijų atvejais, ir tik esant 0,1 % emulsiklio koncentracijai, suspensijos stabilumas akivaizdžiai mažesnis. Todėl 0,5 % koncentracija yra priimtinesnė, nei 1 % koncentracija.

Priešingu atveju, lanolino FVE efektyvumas kilo gana proporcingai jo koncentracijai, tas pasakytina ir apie glicerolio dilauratą GLY. Netgi esant šių emulsiklių 10 % koncentracijai buvo galima tikėtis, jog stabilumas gali būti ir toliau gerinamas didinant emulsiklio kiekį. Tačiau ekonomine prasme tokie medžiagos kiekiai gali pernelyg smarkiai pakelti galutinės suspensijos kainą. Tuo labiau tampa neaišku, ar tikrai šie du emulsikliai funkcionuoja elektrostatinės arba sterinės repulsijos principu. Paprastai pakanka tik procento dalių tokio emulsiklio koncentracijos, kad susidarytų ryškus stabilizacinis efektas. Todėl panašu, jog stabilizacija šių medžiagų atveju vyksta kitų mechanizmų dėka. Todėl tolimesniems GLY ir FVE tyrimams buvo apsiribota 10 % koncentracija.

Oksietilinto alkoholio OS koncentracija buvo parinkta atsižvelgus į jo tirpumą tiriamose terpėse. Nustatyta, kad didesnes koncentracijas nei 0,5 % OS emulsiklis neištirpdavo pilnai parinktame sintezės tūryje, todėl buvo nuspręsta apsiriboti 0,5 % OS koncentracija. Be to, šis emulsiklis funkcionuoja sterinės

repulsijos principu, todėl pakanka tik procento dalių tokio emulsiklio koncentracijos, kad susidarytų ryškus stabilizacinis efektas.

4.1.2. Fe dalelių sintezė vandens terpėje

Tiksliai atsvertos paviršinio aktyvumo medžiagos buvo ištirpinamos distiliuotame vandenyje su 0,5 % antioksidantu 50–60 °C vandens vonioje ir ataušiname iki kambario temperatūros. Po to pridedama atitinkamos PAM.

a) NaBH_4 reduktoriaus panaudojimas

Pagaminami du 0,04 M NaBH_4 ir 0,02 M FeSO_4 tirpalai po 10 ml ir maišant lašeliais į 0,04 M NaBH_4 tirpalą įpilamas 0,02 M FeSO_4 . Po kelių minučių gaunamas 0,1 % Fe koloidinis tirpalas.

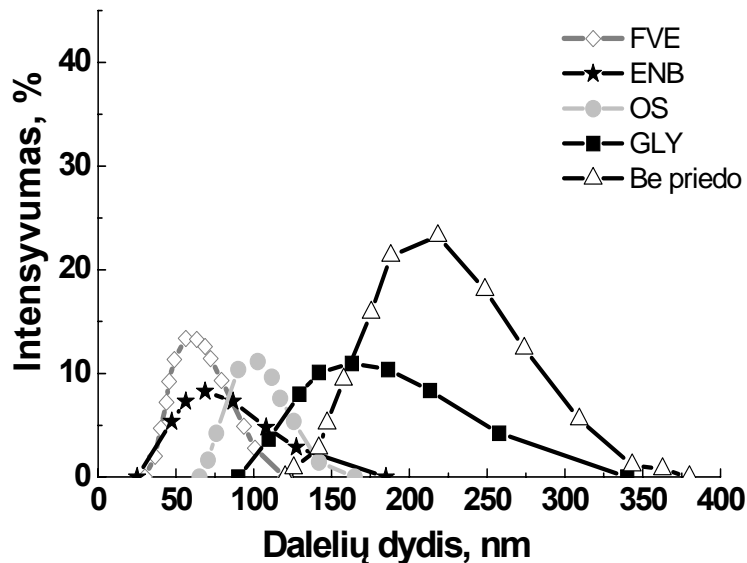
b) $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ reduktoriaus panaudojimas

Šiuo atveju geležies dalelių sintezei buvo naudojami du tirpalai 0,7 M FeSO_4 ir 1 M $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ tetrahidrofurane.

Į kiekvieną mėgintuvėlį su paruoštu tirpalu įpilama 0,154 ml 1 M $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ tirpalo ir gerai išmaišoma. Išmaišiusio to pridedama 0,11 ml 0,7 M FeSO_4 tirpalo ir vėl gerai išmaišomas. Po 30–60 minučių, priklausomai nuo naudojamo emulsiklio, gaunamas 0,1 % Fe koloidinis tirpalas.

Dalelių dydžio įvertinimo tyrimai buvo atliekami dinaminio šviesos išbarstymo metodu. Suspensijų sintezė buvo atlikta prieš pat dalelių dydžio matavimus. Prieš matavimus tiriamieji tirpalai buvo gerai išmaišomi maišykle vienodą laiką (1 minutę). Susintetintų Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalai pateikti 4.1.1 ir 4.1.2 pav.

Kaip matyti iš pateiktų duomenų (4.1.1 pav.), kai redukuojama natrio borohidridu, Fe dalelių dydis, svyruoja gana plačiame intervale – nuo 25 iki 380 nm. Didžiausios dalelės gautos su 10 % GLY (90–340 nm) ir be priedo (120–380), mažiausios – su 10 % FVE (30–120 nm).



4.1.1 pav. Fe dalelių dydžių pasiskirstymas suspensijoje vandens pagrindu, redukuojant NaBH_4 .

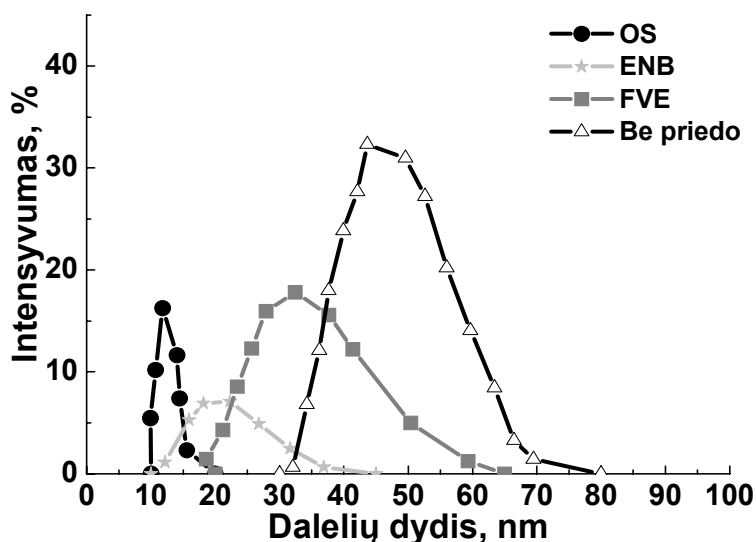
Naudojamos paviršinio aktyvumo medžiagos adsorbuojasi Fe dalelių paviršiuje ir jas stabilizuoja pagal sterinės repulsijos arba mikrogelio formavimo stabilizavimo mechanizmą. Kaip matyti iš duomenų, pateiktų 4.1.1 pav., naudojant natrio borohidridą ir PAM: lanoliną, blokinį kopolimerą ir oksietilintą alkoholį, gautų Fe dalelių dydžiai yra mažesni, nei vykdant sintezę be šitų priedų. Labiausiai efektyvus Fe dalelių sintezėje buvo 10 % FVE. Žinoma, kad lanolino emulsiklio veiksmingumas kilo didėjant jo koncentracijai tiriamojoje sistemoje. Tačiau nei elektrostatinės repulsijos, nei sterinės repulsijos mechanizmai šiuo atveju nebuvo patys pagrindiniai, nes šiems mechanizms paprastai nereikia didelio emulsiklio kiekio. Be to, tikėtinas šio emulsiklio stabilizavimo mechanizmas yra mikrogelio formavimas. Fe dalelių sintezės metu ištirpus šiam emulsikliui distiliuotame vandenyje su antioksidantu buvo pastebėtas pradinio tirpalo klampos padidėjimas. Manoma, kad galėjo susidaryti jungtys tarp emulsiklio molekulių, suformuodami gelio struktūrą, kas apsunkina Fe dalelių judėjimą, galimybę susidurti, sukibti ir sudaryti stambesnius dalelių aglomeratus.

0,5 % OS oksietilinto alkoholio ir 0,5 % ENB blokinio kopolimero stabilizavimo mechanizmą galima priskirti prie sterinės repulsijos. Sterinė repulsija taip pat remiasi emulsiklio molekulių adsorbcija ant disperguotos

dalelės paviršiaus. Šiuo atveju molekulės orientuojamos taip, kad nuo disperguotos dalelės į šalis atsikištų sąlyginai standūs emulsiklių molekuliniai fragmentai.

Mažiausiai efektyvus stabilizuojant suspensiją buvo 10 % GLY glicerolio dilauratas. Fe dalelių dydžio intervalas maždaug sutampa su sintezės rezultatais be priedo. Labiausiai tikėtinas šio emulsiklio funkcionavimo mechanizmas yra mikrogelių formavimas, bet sunku paaiškinti, kodėl šis emulsiklis yra ne toks veiksmingas negu 10 % FVE lanolinas.

Tuo tarpu redukuojant ličio trietilborohidridu (4.1.2 pav.), gautų Fe dalelių dydis kinta žymiai mažesniame intervale nuo 10 iki 80 nm.



4.1.2 pav. Fe dalelių dydžių pasiskirstymas suspensijoje vandens pagrindu, redukuojant LiBEt_3H .

Didžiausios dalelės gautos suspensijoje be priedo, mažiausios – su 0,5 % ENB blokiniu kopolimeru ir 0,5 % OS oksietilintu alkoholiu. Gautų Fe dalelių dydis, esant oksietilintam alkoholiui yra mažesnis, nei naudojant blokinių kopolimerą. Tačiau nustatyti Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalai skiriasi nežymiai, tai gali būti paaiškinama vienodu sterinės repulsijos Fe dalelių stabilizavimo principu.

Kai kurias vandens, ir kaip parodyta kitame 4.1.3 skyriuje, ir alyvos terpėse gaunamų geležies dalelių dydžio priklausomybes nuo sintezės sąlygų

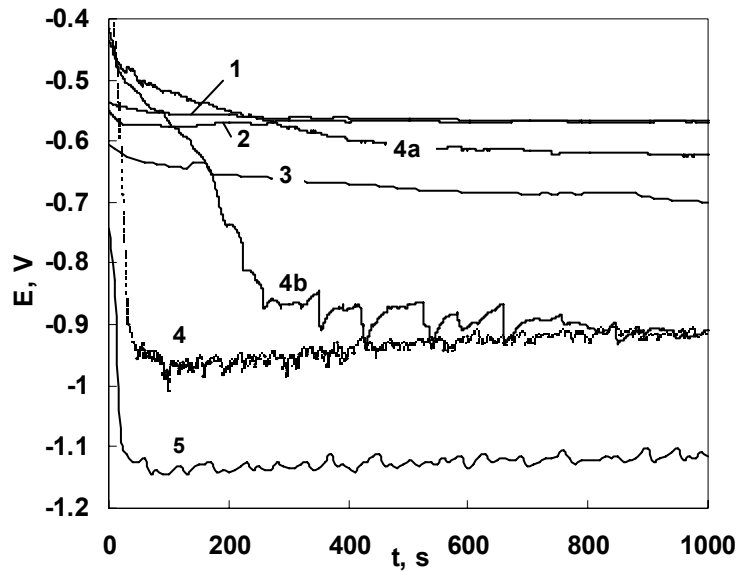
galima paaiškinti Fe^{2+} jonų redukcijos natrio borohidridu ir ličio trietilborohidridu elektrocheminėmis ypatybėmis.

4.1.3. Geležies dalelių sintezės elektrocheminiai aspektai

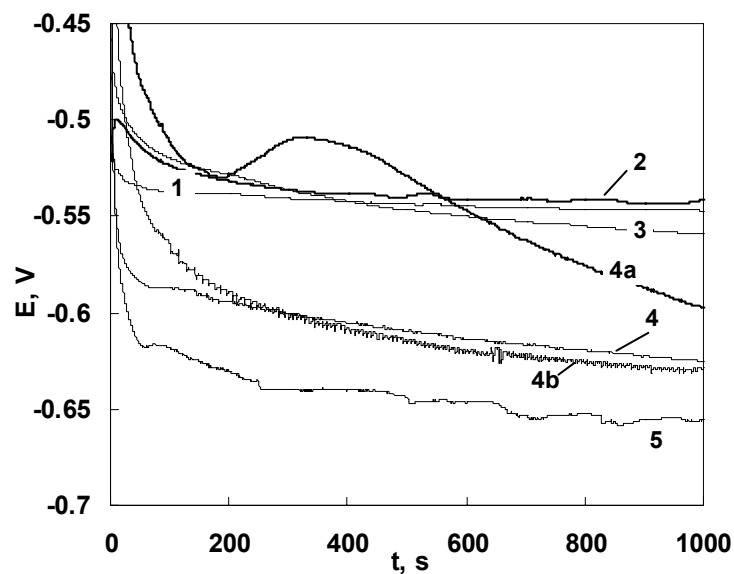
Nulinio valentingumo geležies dalelių sintezė redukuojant Fe(II) junginius natrio borohidridu ir ličio trietilborohidridu išreiškiamos reakcijų (2.2) ir (2.3) lygtimis. Šios reakcijos savo prigimtimi yra elektrocheminės – vyksta tiesioginis elektronų perėjimas tarp reaguojančių medžiagų, todėl jas galima tirti elektrochemijos metodais.

Iš elektrocheminės termodinamikos galima išvada, kad jei sistemoje yra komponentų, kurie gali redukuotis ir oksiduotis, tuomet redukuojasi tas komponentas, kurio pusiausvyrinis redukcijos potencialas yra teigiamesnis, o oksiduojasi – kurio neigiamesnis. Kitaip tariant, jei geležies redukcijos potencialas sistemoje yra teigiamesnis už natrio borohidrido arba ličio trietilborohidrido redukcijos potencialą, tuomet Fe^{2+} jonai galės redukuotis vandeninėje terpėje, o hidridai – oksiduosis.

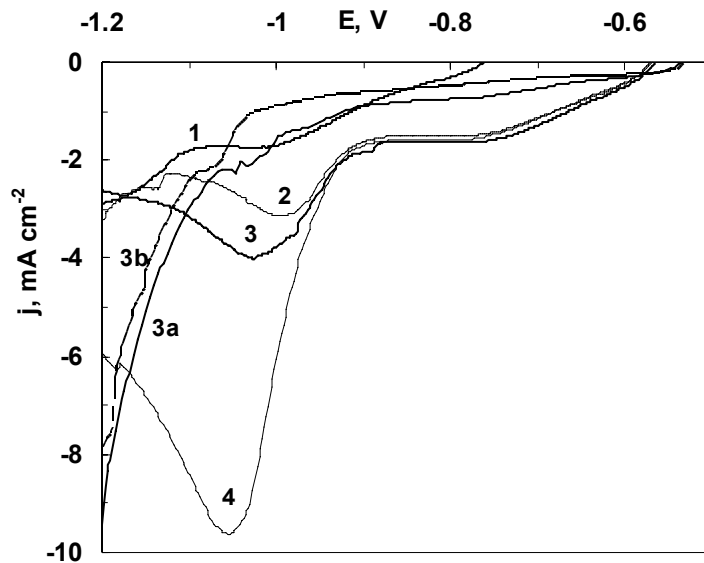
Esant reduktoriui Fe^{2+} jonų redukcija iki metalinės Fe vyksta spontaniškai dėl atviros grandinės potencialo (AGP) postūmio į neigiamesnių potencialo verčių pusę – 4.1.3 ir 4.1.4 pav. Tai svarbiausias faktorius, sąlygojantis Fe dalelių susidarymą tiriamos sudėties vandeninėje fazėje. Ir NaBH_4 , ir $\text{LiB(C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ pastumia AGP į neigiamesnių potencialų verčių pusę, tačiau šių reduktorių sąlygojamas AGP poslinkis yra skirtingas. Esant vienodoms reduktorių koncentracijoms (4.1.3 pav. 4 kreivė ir 4.1.4 pav. 4 kreivė) NaBH_4 geba pastumti AGP iki $-0,92$ V, tuo tarpu $\text{LiB(C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ – iki maždaug $-0,63$ V, net padidinus ličio trietilborohidrido koncentraciją tiriamojoje sistemoje penkis kartus, reikšmingas AGP poslinkis į norimų neigiamesnių potencialų verčių pusę nebuvo pasiektas. Šiuo $\text{LiB(C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ atveju buvo užfiksuotas AGP poslinkis iki maždaug $-0,66$ V (4.1.4 pav. 5 kreivė), kai NaBH_4 pastumia apytiksliai iki $-1,1$ V (4.1.3 pav. 5 kreivė).



4.1.3 pav. Geležies AGP kitimas laike $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ tirpale esant įvairioms NaBH_4 arba FeSO_4 koncentrācijoms: 1 – 0; 2 – $0,018 \text{ M FeSO}_4$; 3 – $0,0072 \text{ M NaBH}_4$; 4 – $0,036 \text{ M NaBH}_4$ (IV); 4a – IV + $0,5 \%$ ENB 90R4; 4b – IV + $0,5 \%$ OS-20; 5 – $0,18 \text{ M NaBH}_4$; pH 3.

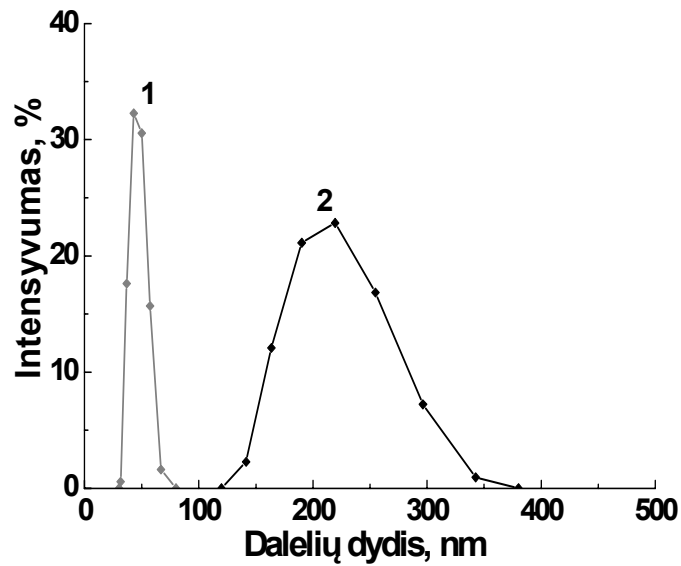


4.1.4 pav. Geležies AGP kitimas laike $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ tirpale esant įvairioms LiBEt_3H arba FeSO_4 koncentrācijoms: 1 – 0; 2 – $0,018 \text{ M FeSO}_4$; 3 – $0,0072 \text{ M LiBEt}_3\text{H}$; 4 – $0,036 \text{ M LiBEt}_3\text{H}$ (IV); 4a – IV + $0,5 \%$ OS-20; 4b – IV + $0,5 \%$ ENB 90R4; 5 – $0,18 \text{ M LiBEt}_3\text{H}$; pH 3.



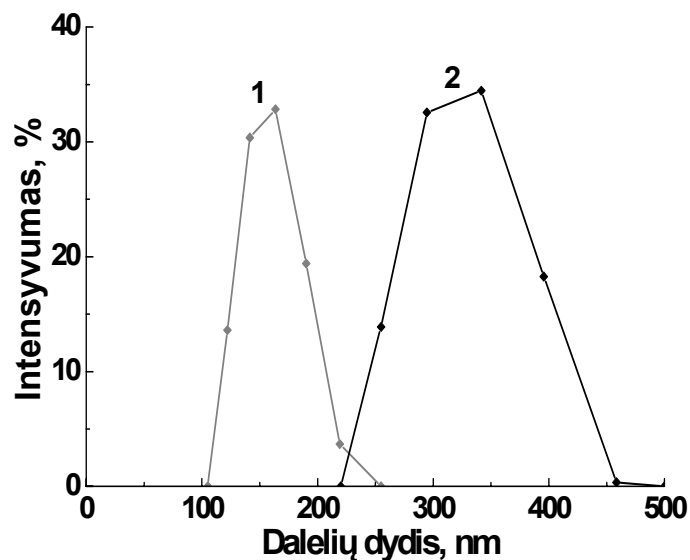
4.1.5 pav. Fe elektrodo katodinės poliarizacinės kreivės 0,5 M Na₂SO₄ tirpaluose, turinčiuose įvairias FeSO₄ koncentracijas: 1 – 0; 2 – 0,0036 M; 3 – 0,018 M (III); 3a – III + 0,5 % OS-20; 3b – III + 0,5 % ENB 90R4; 4 – 0,09 M; pH 3.

Naudojant natrio borohidridą AGP vertės atitinka tokias geležies elektoredukcijos potencialo vertes, gaunamas iš poliarizacinių kreivių (4.1.5 pav.), kur Fe(II) junginių redukcija vyksta maksimaliu – difuziniu apribojimu sąlygojamu greičiu. Tuo tarpu LiBEt₃H atveju AGP vertės atitinka Fe(II) junginių elektoredukcijos pradžią. Tokiu būdu galima teigti, kad Fe(II) redukcija ličio trietilborohidridu tirpale vyksta lėčiau, nei NaBH₄. Tokie AGP ir redukcijos greičių skirtumai sąlygoja skirtingus Fe dalelių susidarymo greičius tirpale redukuojant Fe(II) šiais reduktoriais vandens fazėje: redukuojant natrio borohidridu Fe dalelės tirpale atsiranda praktiškai iš karto, o LiB(C₂H₅)₃H – maždaug po 30–60 min. Minėtieji Fe(II) redukavimo greičių skirtumai sąlygoja skirtingus gaunamų dalelių dydžius.



4.1.6 pav. Fe dalelių dydžio pasiskirstymas vandens fazėje redukuojant:

1 – LiBEt₃H ir 2 – NaBH₄. Fe dalelių koncentracija 0,1 masės %.



4.1.7 pav. Fe dalelių dydžio pasiskirstymas atvirkštinėse micelėse SAE 10 mineralinės alyvos terpėje be emulsiklių redukuojant: 1 – LiBEt₃H ir 2 – NaBH₄.

Fe dalelių koncentracija 0,1 masės %.

Naudojant NaBH₄, gautų vandens fazėje ir atvirkštinėse micelėse (rapsų ir mineralinių alyvų terpėse) be paviršinio aktyvumo medžiagų Fe dalelių dydis yra gerokai didesnis (2–5 kartus) nei gautų naudojant LiB(C₂H₅)₃H. Kai kurie rezultatai pateikti 4.1.6 ir 4.1.7 paveiksluose. Šie duomenys atitinka koloidų chemijos sintezės metodo ypatumus: kuo didesnis reakcijos greitis, tuo didesnės

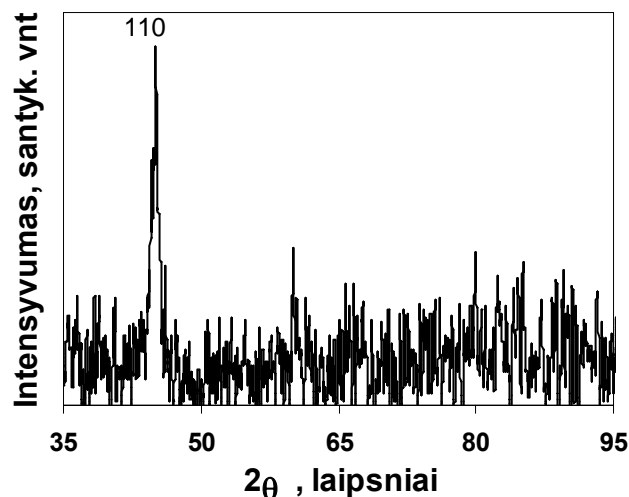
dalelės formuojasi. Visuose ištirtose terpėse Fe dalelės, gautos be PAM, yra polidispersiškos ir patenka į „sub–mikroninio“ dydžio intervalą.

Gautų Fe dalelių struktūrai nustatyti iš Rentgeno difrakcijos spektro Fe dalelių sintezė vandens terpėje atlikta redukuojant FeSO_4 tirpalą natrio borohidridu. Gautos Fe dalelės buvo praplaunamos etanoliu ir paliekamos džiuoti ore. Rentgeno spindulių difrakcijos spektras pateiktas 4.1.8 pav., iš kurio matyti, kad šiuo atveju pavyko gauti Fe daleles, kurių kristalitų dominuojanti tekstūra yra $\{110\}$. Aptikta smailė XRD spektre nėra labai siaura, o tai rodo, kad susidariusių kristalitų dydžiai yra pakankamai maži. Vidutinis kristalitų dydis apskaičiuotas iš smailės pločio naudojant Scherer'io lygtį su Warren ir Bisce papildymu (4 ir 5 lygtys) [226]:

$$\beta = \frac{0.94\lambda}{\tau \cos \theta} \quad (4)$$

$$\beta^2 = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (5)$$

čia β – smailės plotis (radianais), λ – bangos ilgis (Å), τ – kristalitų dydis, θ – smailės padėties rentgenogramoje kampas, b – kristalinės medžiagos smailės plotis (MgO smailė naudojama kaip standartas) ir B – Fe mėginio smailės plotis.

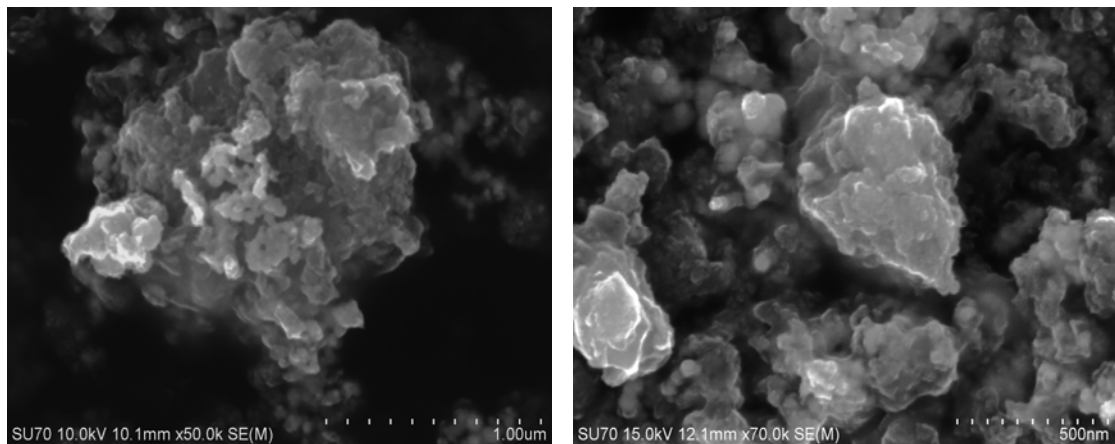


4.1.8 pav. Susintetintų geležies dalelių, redukuojant NaBH_4 vandens terpėje, rentgeno spindulių difrakcijos spektras.

Apskaičiuotas vidutinis dalelių dydis yra 26 nm, ir mūsų nuomone tai yra minimalus vidutinis gautų vandens fazėje šiomis sąlygomis Fe dalelių dydis.

Dažniausiai susintetintos Fe dalelės yra padengtos oksido sluoksniu, t. y. Fe(II) ir Fe(III) oksidais arba jų mišiniais. Oksidų buvimas geležies paviršiuje gali būti paaiškinamas geležies ir geležies grupės metalų oksidavimuisi ore arba tiriamojoje terpėje ištirpusiu deguonimi [227]. Reikia pažymėti, kad XRD spektre nėra oksidų smailių. Tikriausiai mūsų atveju oksidinis sluoksnio storis yra nežymus, kad sudarytų atskirą fazę, kuri išryškėtų XRD spektre, nes kitų smailių intensyvumas yra neryškus ir susilieja su triukšmu.

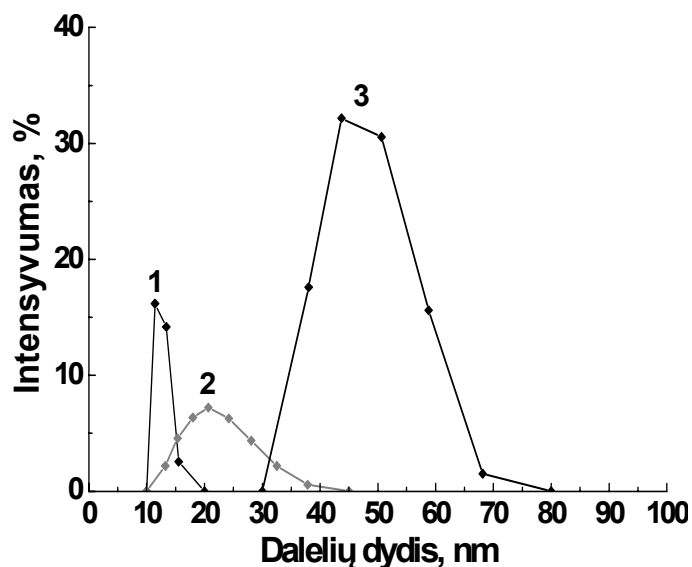
SEM tyrimai rodo (4.1.9 pav.), kad dalelės sausame būvyje linkusios sulipti ir sudaryti pakankamai didelius aglomeratus, kurių matmenys viršija kelis mikrometrų ar net daugiau. Tačiau pagal dinaminio šviesos išbarstymo metodo duomenis nustatytas priklausomai nuo tiriamos sistemos komponentų ir terpės Fe dalelių dydis nesiekia 1 μm .



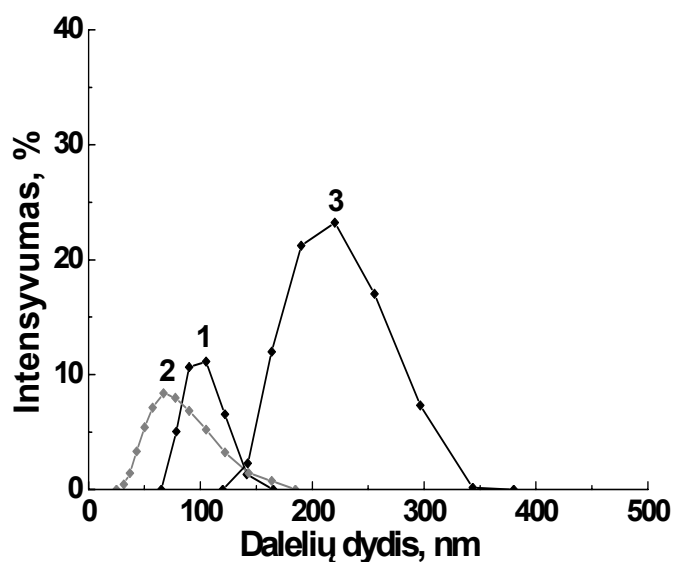
4.1.9 pav. Susintetintų redukuojant NaBH_4 vandens terpėje Fe dalelių SEM nuotraukos.

Kaip matyti iš 4.1.3 ir 4.1.4 pav., paviršinio aktyvumo medžiagų pridėjimas, būtent ENB - NaBH_4 ir OS - LiEt_3H sistemose, turi įtaką Fe AGP poslinkiui. Reikia pažymėti, kad geležies AGP nėra Nernsto potencialas ir šiomis sąlygomis vienodais greičiais vyksta oksidacijos (Fe tirpimo) ir redukcijos (Fe^{2+} bei H^+ jonų) reakcijos. AGP poslinkis (4.1.5 pav., 3a ir 3b kreivės) gali būti paaiškinamas paviršinio aktyvumo medžiagų adsorbcijos

poveikiu minėtoms reakcijoms. Dėl to nepriklausomai nuo naudojamų reduktorių gali sumažėti reakcijos greitis ir atitinkamai geležies dalelių dydžiai, (4.1.10 ir 4.1.11 pav.).



4.1.10 pav. Fe dalelių dydžio pasiskirstymas sintetinant vandens fazėje, redukuojant LiBEt_3H ir esant paviršinio aktyvumo medžiagoms: 1 – OS-20; 2 – ENB 90R4 ir 3 – be priedo. Fe dalelių koncentracija 0,1 masės %.

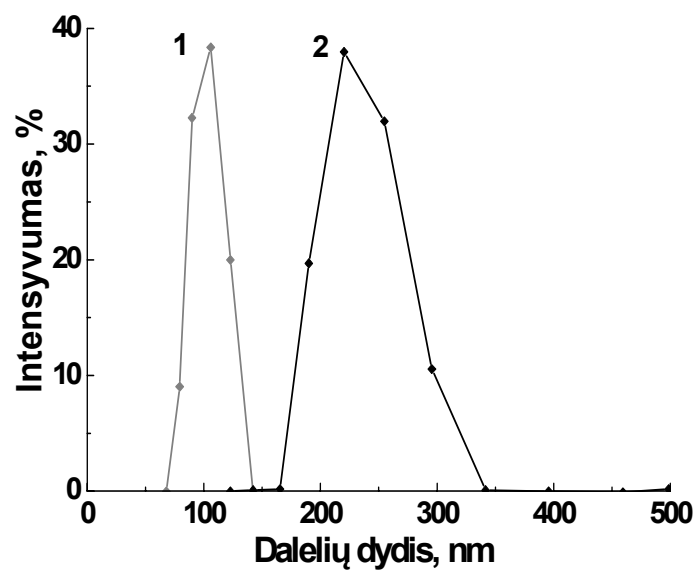


4.1.11 pav. Fe dalelių dydžio pasiskirstymas sintetinant vandens fazėje, redukuojant NaBH_4 ir esant paviršinio aktyvumo medžiagoms: 1 – OS-20; 2 – ENB 90R4 ir 3 – be priedo. Fe dalelių koncentracija 0,1 masės %.

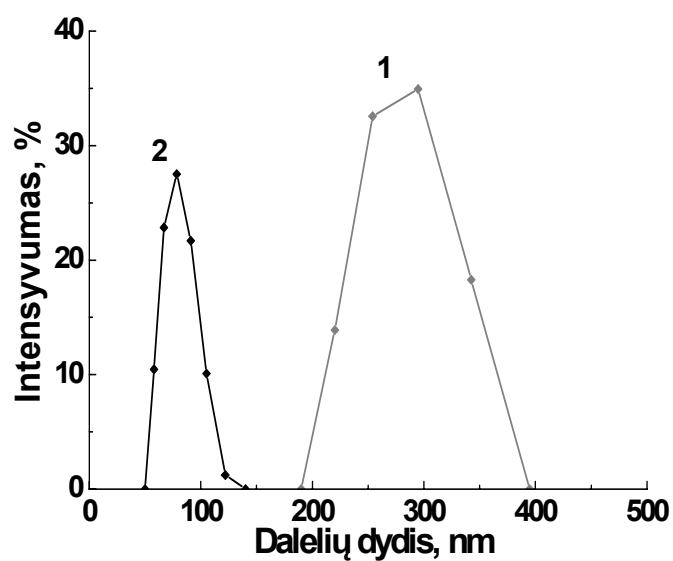
Tačiau ne visais atvejais lemiantys yra vien tik elektrocheminiai faktoriai. Suspensija gali būti stabilizuojama susidariusia paviršinio aktyvumo medžiagos plėvele metalas–skystis arba dviejų nesimaišančių skystis–skystis sąlyčio riboje, pavyzdžiui, šiuo atveju Fe/alyvos ir micelių/alyvos sąlytyje [128]. Šiuo atveju alyvos terpėje esant paviršinio aktyvumo medžiagoms, kartais svarbesniais tampa koloidiniai faktoriai. Apsauginės adsorbcinės plėvelės susidarymas micelės paviršiuje sumažina paviršiaus įtempimą ir palengvina micelių su Fe^{2+} jonais ir micelių, kuriose yra ištirpintas reduktorius, susiliejamą maišymo metu. Tokiu atveju, micelių susiliejimas pagreitina Fe^{2+} jonų redukciją ir tuo pačiu padidėja Fe^0 dalelių dydis redukcijos metu.

Kita vertus, adsorbuota apsauginė paviršinio aktyvumo medžiagos plėvelė Fe dalelių paviršiuje netvarkingai joms judant neleidžia susidurti, sukibti po kelias ir sudaryti stambesnes daleles. Tokiu atveju Fe dalelių sintezė vienu metu yra apsunkinta vykstančiais elektrocheminiu ir sterinio/mikrogelio formavimo stabilizavimo mechanizmais. Todėl Fe dalelių dydis priklauso nuo to, kaip PAM veikia micelių koalescenciją: pagreitina ar sulėtina. Todėl neįmanoma iš anksto tiksliai prognozuoti, kokį poveikį turės reduktoriaus ir PAM prigimtis. Pavyzdžiui, 4.1.12 ir 4.1.13 pav. pateikiami duomenys, kurie parodo, kad priklausomai nuo alyvos fazės prigimties gaunami priešingi rezultatai, nei tie, kurie yra sąlygoti vien tik priimant dėmesin elektrocheminių dėsniumų.

Kartais redukuojant $LiBEt_3H$, priešingai nei pavaizduota 4.1.6, 4.1.7, 4.1.10 - 4.1.12 pav., galima gauti didesnio dydžio Fe daleles, nei redukuojant $NaBH_4$. Tokį pavyzdį gerai iliustruoja 4.1.13 pav. Pastebėta, kad toks reiškinys pasireiškia SAE mineralinės alyvos sistemose, priklausomai nuo naudojamų paviršinio aktyvumo medžiagų.



4.1.12 pav. Fe dalelių dydžio pasiskirstymas sintetinant atvirkštinėse micelėse rapsų aliejaus terpėje esant emulsikliui ENB 90R4 redukuojant: 1 – $\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$; 2 – NaBH_4 . Fe dalelių koncentracija 0,1 masės %.



4.1.13 pav. Fe dalelių dydžio pasiskirstymas sintetinant atvirkštinėse micelėse mineralinės alyvos SAE 10 terpėje esant emulsikliui OS-20 ir redukuojant: 1 – LiBEt_3H ir 2 – NaBH_4 . Fe dalelių koncentracija 0,1 masės %.

4.1.4. Fe dalelių sintezė rapsų aliejaus ir SAE 10 mineralinių alyvų terpėse

Redukcija natrio borohidridu

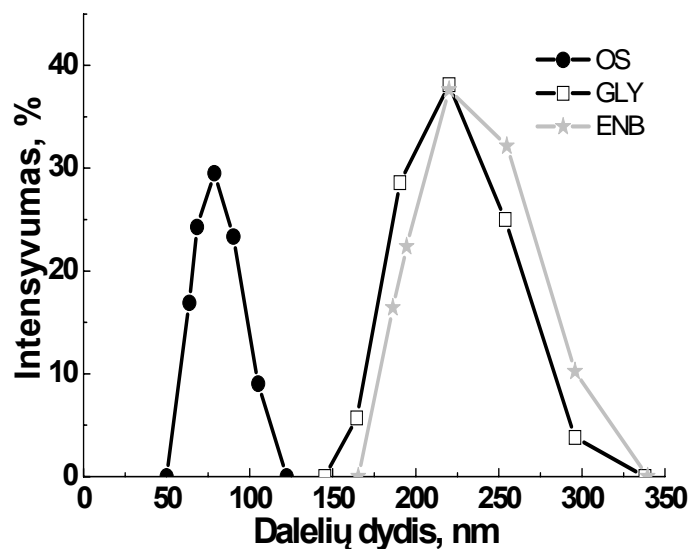
Vienas iš pagrindinių šio darbo tikslų yra tepimo alyvų tribologinių parametrų nustatymas ir jų pagerinimas. Geležies daleles į alyvas galima įvesti dviem būdais – (i) susintetinti atskirai ir įvesti sausas daleles arba (ii) sintetinti tiesiogiai alyvos fazėje. Geležies dalelių įvedimas į alyvos terpę buvo vykdomas pastaruoju būdu.

Nanodalelės dėl didelės masės dalies koncentravimosi paviršiuje turi laisvosios energijos perteklių, kurį bando sumažinti – vyksta dalelių aglomeracija, ant dalelių paviršiaus adsorbuojasi įvairios medžiagos. Geležies nanodalelių dydis vandenyje ir alyvoje gali padidėti veikiant temperatūrai, nesant pakankamai efektyvių emulsiklių/PAM, galinčių stabilizuoti daleles susidarant solvatiniam-mechaniniam barjerui. Be to, jei nanodalelės sintetamos kitose terpėse nei naudojamos, perkėlimo į kitą terpę metu dalelių dydis taip pat gali pasikeisti, todėl svarbi yra dalelių dydžio kontrolė aliejuose/alyvose.

Čia aprašomi Fe dalelių sintezės alyvos terpėje rezultatai. Siekiant sumažinti vandens kiekį rapsų aliejaus ir SAE mineralinės alyvos pagrindo suspensijose, buvo žymiai padidintos pradinės natrio borohidrido ir geležies sulfato koncentracijos. Iš pradžių paviršinio aktyvumo medžiagos buvo ištirpinamos rapsų aliejuje, SAE mineralinėje alyvoje su 0,5 % antioksidantu 50–60 °C vandens vonioje ir ataušinama iki kambario temperatūros. Buvo pagaminami 1,4 M NaBH₄ ir 0,7 M FeSO₄ tirpalai. Į kiekvieną mėgintuvėlį su paruoštu tirpalu pilama 0,11 ml 1,4 M NaBH₄ tirpalo ir gerai išmaišoma. Po to į paruoštą emulsiją su antioksidantu, paviršinio aktyvumo medžiaga ir reduktoriumi pridedamas 0,11 ml 0,7 M FeSO₄ tirpalas ir mišinys vėl gerai išmaišomas. Po kelių minučių gaunamas koloidinis tirpalas. Tokiu būdu vandens kiekis galutinėje suspensijoje neviršija 4 - 5 %, o bendra susidariusių Fe dalelių koncentracija - 0,1 %.

Kiekybiniai dalelių dydžio įvertinimo tyrimai buvo atliekami dinaminio šviesos išbarstymo metodu. Buvo tirtos perspektyviausios praktiniu požiūriu suspensijos, t. y. tos suspensijos, kuriose nevyksta gautų greita Fe dalelių oksidacija ar sedimentacija. Matavimo duomenys pateikti 4.1.14 ir 4.1.15 paveikslėliuose.

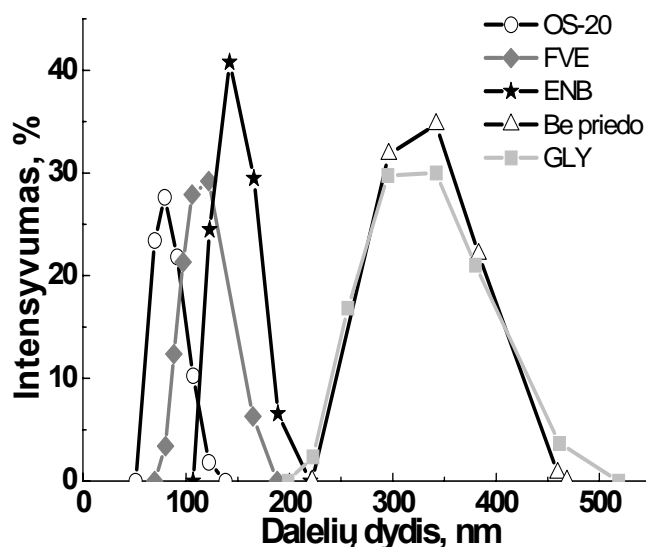
Vykiant Fe dalelių sintezę rapsų aliejuje nustatyta, kad naudojant paviršinio aktyvumo medžiagą – 10 % FVE, gautos Fe dalelės greitai tokiu pačiu greičiu, kaip ir rapsų aliejuje be priedo oksiduojasi (4.1.14 pav.). Tokiu atveju, suspensijų stabilumas su lanolinu ir be emulsiklio pernelyg žemas, nes pastebėtas pakankamai greitai susintetintų Fe dalelių polinkis oksiduotis, aglomeruotis ir nusėsti.



4.1.14 pav. Fe dalelių dydžių pasiskirstymas suspensijoje rapsų aliejaus pagrindu, redukuojant NaBH_4 .

Nepriklausomai nuo to, kad Fe dalelių stabilizavimo mechanizmas OS ir ENB emulsikliais yra vienodas (sterinė repulsija), tačiau OS emulsiklio atveju gaunamos Fe dalelės yra žymiai mažesnės nei naudojant blokinį kopolimerą. Blokinio kopolimero ir glicerolio dilaurato poveikis Fe dalelių dydžių pasiskirstymui suspensijose rapsų aliejaus pagrindu panašus: Fe dalelių dydis pasiskirsto intervale nuo 140 iki 340 nm.

Atlikus Fe dalelių sintezę SAE mineralinėje alyvoje, gautų Fe dalelių dydžiai pasiskirsto plačiame intervale nuo 50 iki 530 nm (4.1.15 pav.). Geriausias rezultatas gautas SAE mineralinėje alyvoje su OS emulsikliu (gautų Fe dalelių dydis svyruoja nuo 50 iki 140 nm), veikiančio sterinės repulsijos stabilizavimo principu. Toks panašus Fe dalelių pasiskirstymas nustatytas rapsų aliejaus pagrindo suspensijoje (50–120 nm). Šiek tiek didesni Fe dalelių dydžiai gaunami, naudojant lanoliną FVE (nuo 70 iki 190 nm). Glicerolio dilaurato GLY emulsiklio efektyvumas nepasižymi laukiamu stabilizavimo efektu ir Fe dalelių dydžių pasiskirstymas panašus į gautus rezultatus SAE mineralinėje alyvoje be priedo.



4.1.15 pav. Fe dalelių dydžių pasiskirstymas suspensijoje SAE 10 mineralinės alyvos pagrindu, redukuojant NaBH_4 .

Atlikti Fe dalelių dydžių tyrimai rodo, kad sunku išskirti tinkamiausią aliejaus/alyvos terpę Fe dalelių sintezei. Akivaizdu, kad naudojamų aliejaus/alyvų charakteristikų, paviršinio aktyvumo medžiagų struktūrų bei suspensijų paruošimo ypatumų visuma nulemia nanodalelių suspensijų sukūrimą ir stabilizavimą. Iš pateiktų 4.1.14 ir 4.1.15 pav. Fe dalelių dydžių pasiskirstymo rezultatų matyti, kad rapsų aliejus pasižymi stipresnėmis oksidacinėmis savybėmis, nei SAE, net naudojant antioksidantinį priedą. Pažymėtina, kad keliose rapsų aliejaus suspensijose su FVE ir be priedo įvyko

greita susintetintų Fe dalelių oksidacija. Fiksuojant rezultatus SAE mineralinėje alyvoje nustatytos įvairaus dydžio Fe dalelės. Manoma, kad Fe dalelių dydžių pasiskirstymas apsprendžiamas suspensijų sudėtimi ir koloidų chemijos sintezės ypatumais.

Redukcija ličio trietilborohidridu

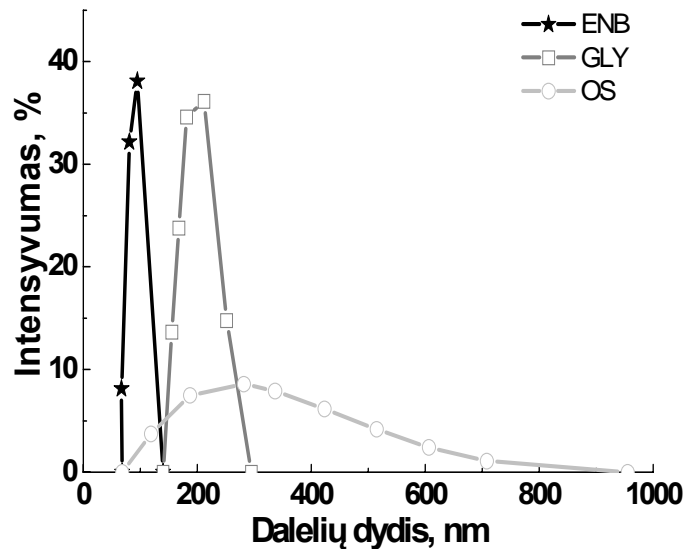
Geležies dalelių sintezė rapsų aliejuje ir SAE mineralinėje alyvoje buvo atliekama 4.1.2 skyriuje (**Fe dalelių sintezė vandens terpėje**) aprašytu būdu.

Fe dalelių dydžio įvertinimo tyrimai buvo atliekami dinaminio šviesos išbarstymo metodu. Prieš matavimus tiriamieji tirpalai buvo išmaišomi maišyklė vienodą laiką (1 minutę).

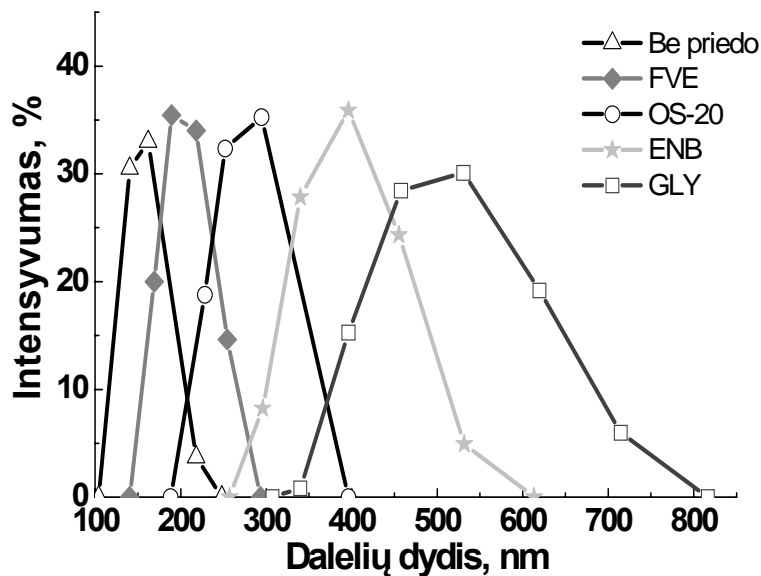
Tyrimams pasirinktos tos suspensijos, kuriose nevyksta gautų Fe dalelių greita oksidacija. Buvo tirtos perspektyviausios praktiniu požiūriu suspensijos. Susintetintų Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalai pateikti 4.1.16 ir 4.1.17 paveiksluose.

Kaip matyti iš pateiktų 4.1.16 pav. duomenų, gautų Fe dalelių dydis svyruoja gana plačiame diapazone nuo 68 iki 955 nm, vykdant sintezę rapsų aliejuje. Naudojant ENB blokinių kopolimero emulsiklį, suspensija buvo stabilizuojama gerokai sėkmingiau, nei kitų priedų atvejais. Stabilizuojant suspensiją mažiausiai efektyvus buvo OS oksietilintas alkoholis. OS emulsiklio panaudojimo atveju buvo gautas pakankamai platus Fe dalelių dydžių pasiskirstymas nuo 68 iki 955 nm.

Pastebėta, kad sintetintų Fe dalelių dydžių, gautų redukuojant NaBH_4 ir LiBEt_3H rapsų aliejuje, pasiskirstymo intervalas maždaug sutampa stabilizuojant suspensiją GLY emulsikliu (4.1.14 ir 4.1.16 pav.). Kitų paviršinio aktyvumo medžiagų (OS ir ENB) poveikis Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalui ganėtinai skirtingas, nors abiejų PAM Fe dalelių stabilizavimo mechanizmą galima priskirti prie sterinės repulsijos. Matyti, Fe dalelių sintezė apsunkinta elektrocheminiu ir koloidiniu (sterinės repulsijos stabilizavimo mechanizmu) faktoriais, dalyvaujant OS ir ENB emulsikliams, t. y. Fe dalelių dydis priklauso nuo to, kaip PAM veikia micelių koalescenciją: pagreitina ar sulėtina.



4.1.16 pav. Fe dalelių dydžių pasiskirstymas suspensijoje rapsų aliejaus pagrindu, redukuojant LiBEt_3H .



4.1.17 pav. Fe dalelių dydžių pasiskirstymas suspensijoje SAE 10 mineralinės alyvos pagrindu, redukuojant LiBEt_3H .

Kaip matyti iš 4.1.17 pav., vykdant sintezę SAE mineralinėje alyvoje, gautų Fe dalelių dydžiai pasiskirsto plačiame intervale nuo 105 iki 825 nm. Mažiausios Fe dalelės gaunamos SAE alyvoje be priedo (105-255 nm). Šiek tiek didesnis Fe dalelių dydžių pasiskirstymas gaunamas su FVE lanolinu.

Visais kitais atvejais emulsiklio pridėjimas į suspensiją SAE pagrindu nepasižymėjo norimu rezultatu.

Pažymėtina, kad sintetintų Fe dalelių dydžiai, nepriklausomai nuo naudojamų paviršinio aktyvumo medžiagų, SAE mineralinėje alyvoje didesni, redukuojant ličio trietilborohidridu, nei natrio borohidridu (4.1.15 ir 4.1.17 pav.). Matyti, kad svarbesniu apsprendžiančiu Fe dalelių dydį faktoriumi tampa koloidinis. Adsorbuota PAM plėvelė pagreitina micelių susiliejimą. Tokiu atveju, padidėja Fe^{2+} jonų redukcija ir išaugo Fe dalelių dydis.

Rezultatų apibendrinimas

Šiais bandymais nepavyko aptikti universalus emulsiklio, kuris tiktų visiems sudėties suspensijų variantams ir sąlygotų kuo mažesnę Fe dalelių dydį, nepriklausomai nuo naudojamo reduktoriaus. Tačiau iš atliktų tyrimų matyti, kad mažiausias Fe dalelių dydžių pasiskirstymas gautas RA+OS (50-120 nm) ir SAE+OS (50-140 nm) suspensijose (Fe dalelių sintezei naudotas $NaBH_4$), ir RA+ENB (68-140 nm) (Fe dalelių sintezei naudotas $LiBEt_3H$).

Analizuojant tirtus bandinius sunku nusakyti ir griežtai suskirstyti pagal kokius lemiančius koloidų chemijos sintezės ypatumus vyksta nanodalelių suspensijų sukūrimas, stabilizavimas bei dalelių dydžių pasiskirstymas. Tačiau pagal pateiktus aukščiau aprašytus Fe dalelių sintezės rezultatus galima padaryti šias išvadas:

- ✓ vykdamas Fe dalelių suspensijos formavimą vandens terpėje nustatyta, kad mažesni Fe dalelių dydžiai vandens terpėje gauti redukuojant ličio trietilborohidridu, nei natrio borohidridu. Tai paaiškinama skirtingu Fe^{2+} jonų redukcijos greičiu: kuo mažesnis reakcijos greitis, tuo mažesnės dalelės formuojasi;
- ✓ sintetintų Fe dalelių dydžių, gautų redukuojant $NaBH_4$ ir $LiBEt_3H$ rapsų aliejuje, pasiskirstymo intervalas maždaug sutampa stabilizuojant suspensiją GLY emulsikliu. Be to, gauti Fe dalelių dydžiai rapsų aliejaus suspensijoje

su ENB yra mažesni redukuojant ličio trietilborohidridu, nei natrio borohidridu. Tuo tarpu suspensijoje su OS emulsikliu gautas priešingas rezultatas. Matyt, Fe dalelių sintezė yra apsunkinta elektrocheminiu ir koloidiniu (sterinės repulsijos stabilizavimo mechanizmu) faktoriais, dalyvaujant OS emulsikliui, t. y. Fe dalelių dydis priklauso nuo to, kaip PAM veikia micelių susiliejimą: pagreitina ar sulėtina. Taip pat pažymėtina, kad rapsų aliejus pasižymi stipresnėmis oksidacinėmis savybėmis, nei SAE, net naudojant antioksidantinį priedą. Keliose rapsų aliejaus suspensijose su FVE ir be priedo įvyko greita susintetintų Fe dalelių oksidacija;

- ✓ sintetintų Fe dalelių dydžiai, išskyrus suspensiją be pridėtos paviršinio aktyvumo medžiagos, SAE mineralinėje alyvoje yra didesni redukuojant ličio trietilborohidridu, nei natrio borohidridu. Reiškia, kad svarbesniu faktoriumi tampa koloidinis. Adsorbuota PAM plėvelė pagreitina micelių susiliejimą. Tokiu atveju padidėja Fe^{2+} jonų redukcija ir išaugo Fe dalelių dydis.

4.2. Fe dalelių cheminio modifikavimo variu elektrocheminiai aspektai

4.2.1. Fe paviršiaus modifikavimas variu vandens fazėje

Trinties poroje sukūrus tribosistemoje palankias sąlygas (sąveikaujančių paviršių medžiagos, tepamoji terpė, aplinka, apkrovos režimai) esant plienui, geležiai ir dalyvaujant variui susidaro specifinis metalinis sluoksnis, vadinamas servovitine plėvele, kuri mažina trinties nuostolius, dėvėjimąsi [228, 229]. Trintis nenaikina servovitinės plėvelės, o ją kuria. Šis efektas vadinamas „Garkunovo efektu“ [230]. Todėl tribologiniams tyrimams buvo ruošiamos suspensijos, turinčios Fe dalelių modifikuotų variu.

Šiame darbe buvo tiriama geležies transmetalizavimo (cementacijos) variu reakcija rūgščiuose tirpaluose be PAM arba joms esant, o tolesniuose skyriuose – cementuotų variu Fe dalelių poveikis tribosistemų savybėms.

Geležies paviršiaus modifikavimas buvo vykdytas arba vandeniniuose tirpaluose, arba atvirkštinėse micelėse esant vandens dispersinei fazei, t.y. vienu ar kitu atveju, transmetalizavimas vyksta vandeninėje terpėje. Fe paviršiaus modifikavimo (2.4) reakcija vyksta pagal elektrocheminį mechanizmą, kurios metu vario jonai redukuojami ant Fe paviršiaus, tokiu būdu vienu metu vyksta ir redukcija:



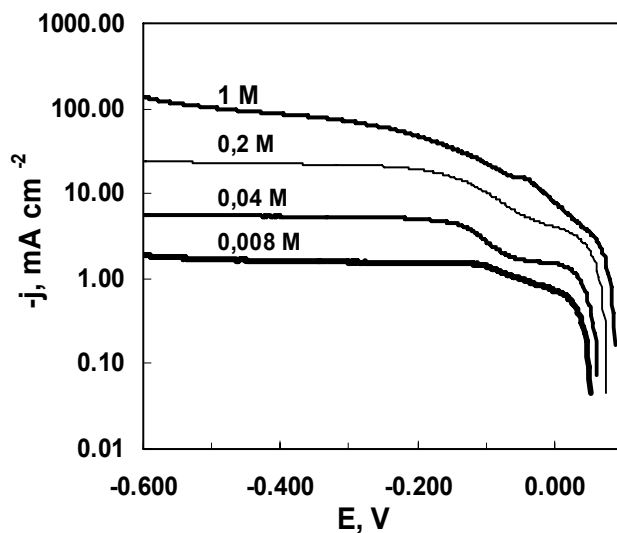
ir oksidacija:



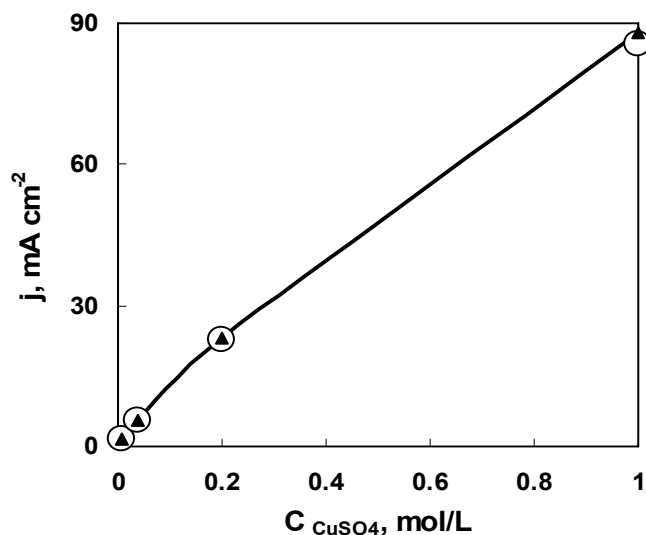
Be to, (4.1) reakcija vyksta pagal katodiniams procesams būdingus dėsniumus, o (4.2) – pagal anodinėms reakcijoms būdingus dėsniumus. Suminės (2.4) reakcijos greitis nusistovės toks, kad (4.1) ir (4.2) reakcijų srovės tankiai būtų vienodi. Kai paviršius pilnai pasidengia variu, ir visas geležies paviršius tampa blokuotas ir neprieinamas, kad vyktų (4.2) reakcija, geležies pakeitimo variu reakcija sustoja.

Šiame darbe geležies transmetalizacija variu tirta sulfatiniuose elektrolituose: 0,5 M Na₂SO₄ + 0÷1,0 M CuSO₄, esant tirpalo pH 3.

Kaip parodyta 4.2.1 pav., vario jonų elektoredukcija prasideda esant potencialams 0,05–0,1 V, o greitis priklauso nuo Cu(II) koncentracijos tirpale, ir esant nurodytoms koncentracijoms ribinis greitis gali kisti nuo 1,6 mA/cm² (0,008 M) iki 78 mA/cm² (1 M).



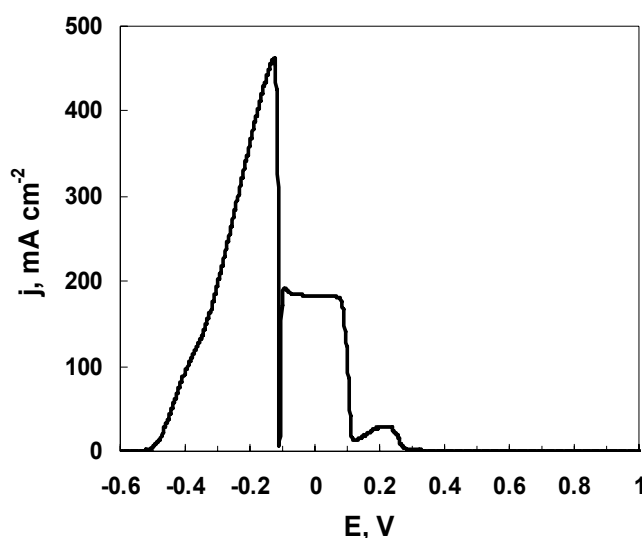
4.2.1 pav. Vario elektoredukcijos poliarizacinės kreivės esant CuSO₄ koncentracijoms 0,5 M Na₂SO₄ tirpale. CuSO₄ koncentracijos nurodytos prie atitinkamos kreivės.



4.2.2 pav. Cu(II) elektoredukcijos ribinės srovės (žymėjimas ○) ir Fe transmetalizavimo variu ribinės srovės (žymėjimas ▲) priklausomybės nuo CuSO₄ koncentracijos 0,5 M Na₂SO₄ tirpale.

Cu(II) elektoredukcijos ribinė srovė teisiškai didėja didėjant CuSO_4 koncentracijai tirpale (4.2.2 pav.). Nedidelius nukrypimus nuo tiesinės priklausomybės galima paaiškinti jonų porų susidarymų tirpaluose, kuriuose yra daugiavalenčių jonų, bei natūralios konvekcijos įtaka. Be to, kaip matyti iš 4.2.1 pav., ribinė elektoredukcijos srovė pasiekama esant nedidelei elektrodo poliarizacijai. Tai rodo, kad Cu(II) jonų elektoredukciją limituoja koncentraciniai apribojimai.

Tuo tarpu, geležies elektrooksidacija priklauso nuo elektrolito arba terpės anijoninės sudėties. 4.2.3 paveiksle pateikta Fe anodinė poliarizacinė kreivė 0,5 M Na_2SO_4 tirpale (pH 3). Iš anodinės poliarizacinės kreivės matyti, kad Fe elektrooksidacija pradeda vykti esant neigiamiems potencialams, ir oksidacijos greitis yra pakankamai didelis (aktyvus tirpimas susidarant Fe^{2+} jonams). Kai potencialas pasiekia tam tikrą vertę ($\sim -0,1$ V), srovė staigiai mažėja dėl Fe paviršiaus pasyvacijos. Paviršius pilnai užpasyvuojamas pasiekus maždaug +0,4 V (arba +0,6 V pagal vandenilio skalę) potencialą.

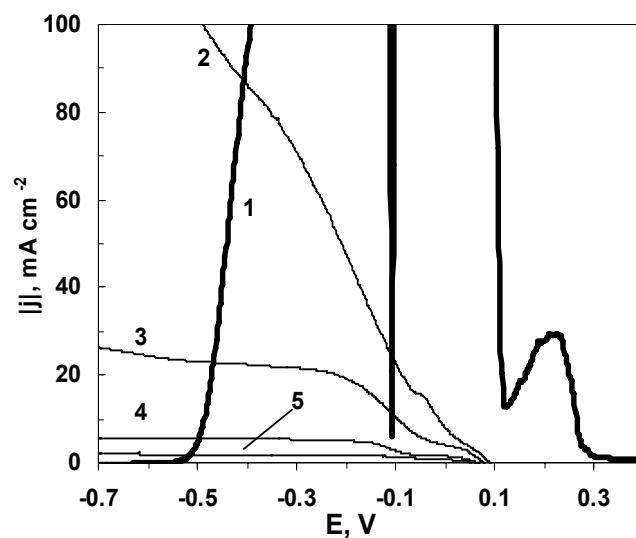


4.2.3 pav. Fe elektrooksidacijos 0,5 M Na_2SO_4 (pH 3) poliarizacinė kreivė.

Tai, kad Fe elektrooksidacija vyksta esant žymiai neigiamesniems potencialams nei Cu(II) elektoredukcija, leidžia manyti, kad transmetalizavimo greitis priklausys tik nuo Cu(II) elektoredukcijos sąlygų, taip kaip yra ir metalų korozijos atveju, kai vandenilio jonų arba ištirpusio

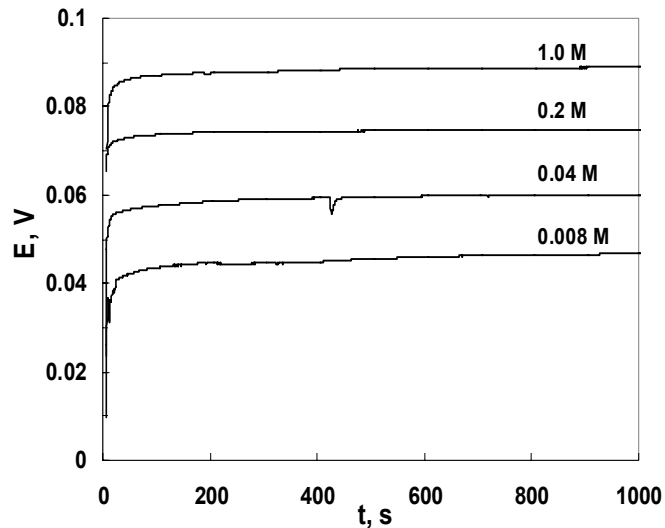
tirpale deguonies redukcija vyksta esant difuziniams apribojimams, o metalo oksidacija – kinetiniams apribojimams [231].

Pradinis transmetalizavimo greitis randamas iš sąlygos, kuomet Cu(II) elektroredukcijos ir Fe elektrooksidacijos greičiai yra vienodi. Transmetalizavimo greitį galima nustatyti grafiškai atidedant elektroredukcijos ir elektrooksidacijos absoliučias srovės tankių verčių priklausomybes nuo potencialo, ir jų srovės tankis susikirtimo taške atitiks suminės (2.4) reakcijos greitį, kaip parodyta 4.2.4 pav.



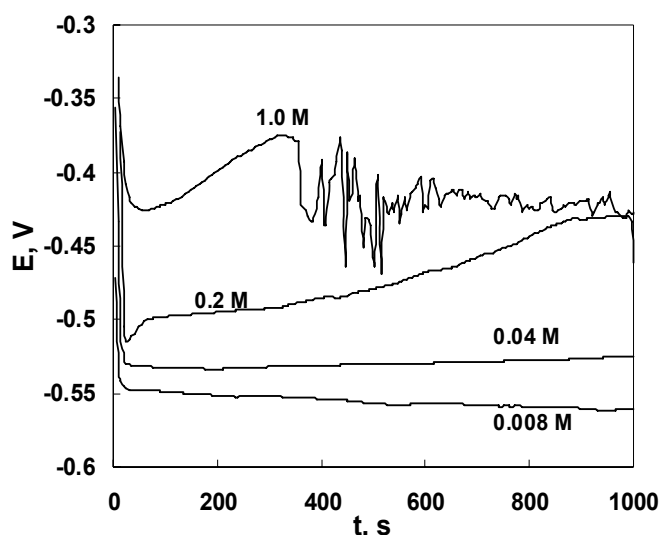
4.2.4 pav. Pradinio transmetalizavimo greičio nustatymas. 1 – Fe elektrooksidacijos poliarizacinės kreivės fragmentas; Cu elektroredukcijos kreivės esant įvairioms CuSO_4 koncentracijoms 0,5 M Na_2SO_4 tirpale: 2 – 1,0 M; 3 – 0,2 M; 4 – 0,04 M; 5 – 0,008 M.

Kaip matyti, kai CuSO_4 koncentracijos yra pakankamai aukštos – 0,2÷1,0 M, Fe elektrooksidacijos poliarizacinė kreivė kerta Cu(II) elektroredukcijos kreivę dviejuose taškuose esant potencialui $-0,1$ V ir $-0,41\div 0,47$ V, t. y. aktyvaus tirpimo ir pasyvavimo pradžios srityse. Kad būtų išsiaiškinta, ar transmetalizavimo proceso metu geležies paviršius pasyvuojasi, ar lieka aktyvus, buvo atlikti chronopotenciometriniai matavimai, t. y. matuoti Fe ir Cu elektrodų potencialai tirpaluose su įvairia CuSO_4 koncentracija. Matavimų rezultatai pateikiami 4.2.5 pav. ir 4.2.6 pav.



4.2.5 pav. Cu potencialo priklausomybė nuo laiko 0,5 M Na₂SO₄ tirpaluose, turinčiuose įvairias CuSO₄ koncentracijas (nurodytos prie kreivių), pH 3.

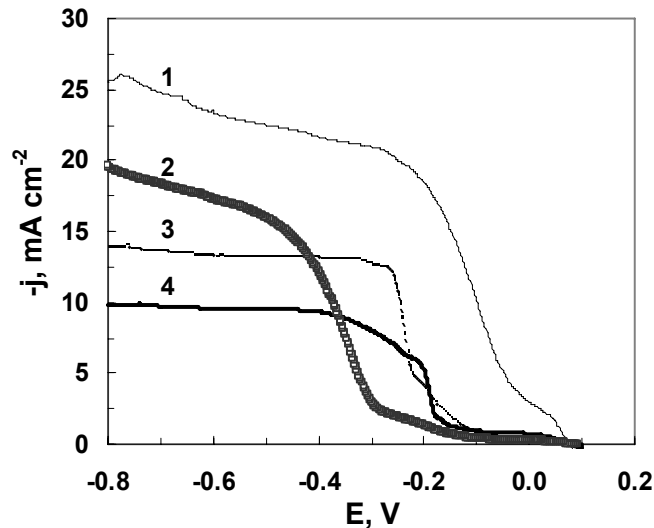
Kaip matyti iš 4.2.5 pav., Cu potencialo vertė nusistoja pakankamai greitai, ir išlieka pastovi ir artima pusiausvyrinėms vertėms. Fe potencialo kitimą tirpaluose, turinčiuose CuSO₄ sąlygoja paviršiuje vykstanti transmetalizavimo variu reakcija. Kaip matyti iš duomenų, pateiktų 4.2.4 ir 4.2.6 paveiksluose, Fe potencialas nusistovi aktyvaus tirpimo srityje. Stebimas Fe potencialo žadinimas tirpale esant 1 M CuSO₄ sietinas su paviršiaus ploto kitimu vykstant žymiu mastu transmetalizavimo reakcijai. Todėl nustatant transmetalizavimo reakcijos greitį esant aukštomis CuSO₄ koncentracijoms tirpaluose, susikirtimo tašku reikia laikyti susikirtimą Fe aktyvaus tirpimo srityje (4.2.4 pav.). Tokiu būdu gauti pradiniai transmetalizavimo greičiai pateikiami 4.2.2 pav. Kaip matyti, Fe transmetalizavimo reakcijos greitis, išreikštas elektriniais vienetais, artimas vario ribinei srovei. Tokiu būdu, Fe paviršiaus modifikavimo reakcijai variu galima taikyti [231] darbe aprašytus korozijos proceso tyrimo metodus.



4.2.6 pav. Fe potencialo priklausomybė nuo laiko 0,5 M Na_2SO_4 tirpaluose, turinčiuose įvairias $CuSO_4$ koncentracijas (nurodytos prie kreivių), pH 3.

Kaip matyti iš 4.2.6 pav. pateiktų duomenų, Fe potencialas $CuSO_4$ tirpaluose pakankamai ilgą laiką išlieka pastovus, ir jo vertės atitinka aktyvaus tirpimo sritį. Tai reiškia, kad Fe transmetalizavimas vyksta tol, kol tirpale yra vario jonų. Tai nėra gerai, kai reikia modifikuoti Fe nanodaleles variu naudojant transmetalizavimo reakciją. Todėl buvo išbandyti priedai, galintys adsorbuotis ir potencialiai blokuoti Fe paviršių, neleisdami išplisti transmetalizavimui gilyn į metalinę Fe fazę. Buvo išbandyti šios PAM: koncentruotas OS oksietilinto alkoholio tirpalas, 10 % GLY glicerolio dilauratas ir 10 % ENB blokinis kopolimeras. Minimi priedai pasižymi Fe nanodalelių stabilizuojančiu veikimu alyvose [232], todėl buvo tikslinga ištirti jų poveikį Fe modifikavimo variu procesams. Tam tikslui buvo paruošti 0,2 M $CuSO_4$ + 0,5 M Na_2SO_4 + PAM/be priedo tirpalai.

Jų poveikis $Cu(II)$ elektroredukcijai pateiktas 4.3.7 paveiksle. Kaip matyti iš 4.3.7 pav. pateiktų duomenų, labiausiai Cu poliarizaciją didina OS, o labiausiai ribinę srovę dėl adsorbcijos ant Cu paviršiaus mažina GLY.



4.2.7 pav. PAM įtaka Cu(II) elektoredukcijos poliarizacinėms kreivėms 0,2 M CuSO₄ + 0,5 M Na₂SO₄ tirpale: 1 – be priedo, 2 – OS-20 (koncentruotas tirpalas), 3 – 10 % ENB 90R4 ir 4 – 10 % GLY G2L.

Nustatyta, kad visi tirti priedai mažina Fe aktyvaus tirpimo greitį bei didina poliarizaciją tik esant žymiai didesniems srovės tankiams už Cu(II) ribinę difuzijos srovę. Kitaip tariant, geležies paviršiaus modifikavimo variu greitis ir esant PAM priklauso nuo Cu(II) elektoredukcijos greičio. Ištirti PAM mažina transmetalizavimo reakcijos greitį (srovės tankį) (4.2.1 lentelė).

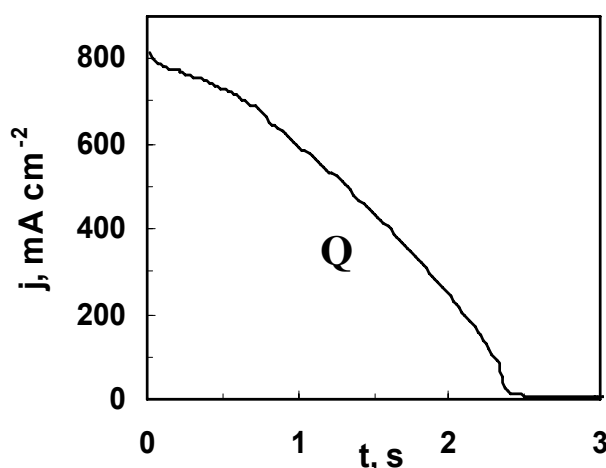
4.2.1 lentelė. PAM įtaka geležies transmetalizavimo variu reakcijos potencialui (E_{trans}) ir srovės tankiams (j_{trans}) 0,2 M CuSO₄ + 0,5 M Na₂SO₄ tirpale.

PAM pavadinimas	E_{trans} , V	j_{trans} , mA/cm ²
Be priedo	-0,483	22,407
Glicerolio dilauratas (GLY G2L)	-0,485	9,50
Blokinis kopolimeras (ENB 90R4)	-0,479	11,66
Oksietilintas alkoholis (OS-20)	-0,451	14,70

Kaip matyti iš pateiktų duomenų 4.2.1 lentelėje, daleles stabilizuojantys alyvoje priedai (GLY, ENB ir OS) pilnai neblokuoja geležies modifikavimo variu reakcijos, o tik sumažina jos greitį maždaug dvigubai.

Tai, kad Na₂SO₄ tirpaluose tam tikrame potencialų intervale Fe elektrodo paviršius pasyvuojasi, leidžia sukurti Fe dalelių modifikavimo variu tyrimų metodiką – nustatyti vario kiekį ant Fe elektrodo paviršiaus. Tam tikslui

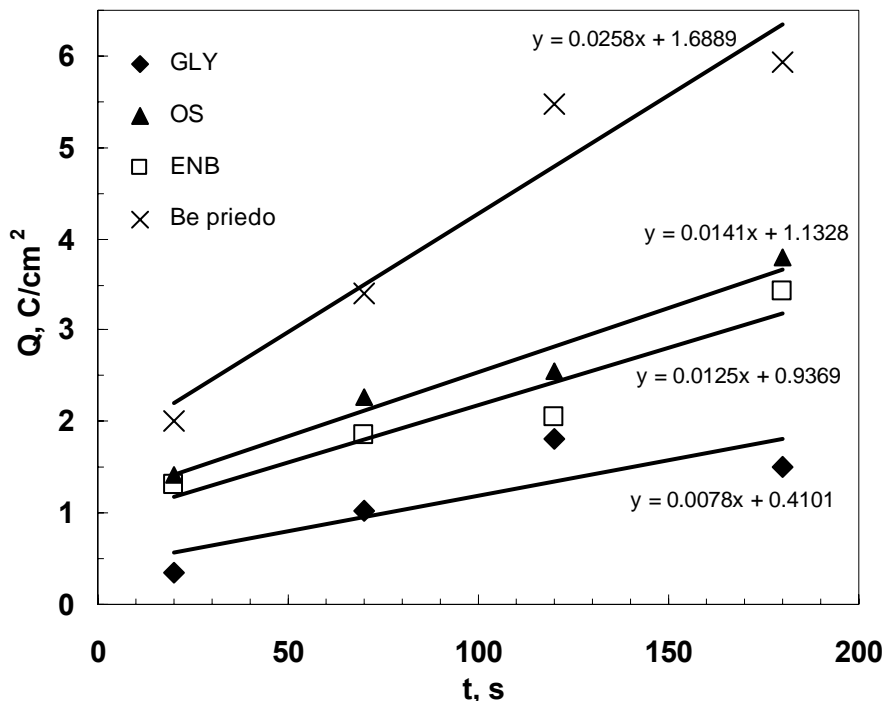
Fe elektrodas įmerkiamas į modifikavimo tirpalą (0,04 M CuSO₄ + 0,5 M Na₂SO₄ + 5 % PAM/be priedo), išlaikomas tam tikrą laiką (20; 70; 120 ir 180 s), perkeliamas į 0,5 M Na₂SO₄ tirpalą ir jame nustatoma „pagaminto“ elektrodo chronoamperograma esant užduodamai potencialo vertei pasyvios zonos intervale, pavyzdžiui, +0,5 V. Gryna geležis esant tokiam potencialui pasyvuojasi (4.2.3 pav.), ir srovė greitai artėja į nulį, tuo tarpu modifikuoto variu Fe elektrodo chronoamperograma yra kitokia – iš pradžių srovė laikosi pakankamai aukšta, nes anodiškai tirpsta varis, o kai Fe paviršius "apsinuogina", jis pasyvuojasi, ir srovė krenta iki nulio. Integruojant chronoamperogramą iš pratekėjusio srovės kiekio apskaičiuojamas vario kiekis ant Fe elektrodo paviršiaus. Minėtosios chronoamperogramos pavyzdys pateikiamas 4.2.8 pav.



4.2.8 pav. Modifikuoto variu Fe elektrodo chronoamperograma esant +0,5 V anodinio tirpimo potencialui 0,5 M Na₂SO₄ tirpale (pH 3). Fe modifikavimo laikas 0,2 M CuSO₄ + 0,5 M Na₂SO₄ tirpale yra 20 s. Plotas po kreive (Q) yra redukuoto vario kiekis (C/cm²).

Iš pateiktų 4.2.8 pav. duomenų galima nustatyti, kad modifikavimo elektrolite Fe elektrodą išlaikant 20 s, nusėdusio Cu ištirpinimui sunaudota 1,1 A s, o tai atitinka maždaug 400 nm Cu sluoksnio storį Fe paviršiuje.

4.2.9 paveiksle pateikiama apskaičiuoto redukuoto vario kiekio priklausomybė nuo Fe elektrodo išlaikymo laiko modifikavimo tirpaluose.



4.2.9 pav. Redukuoto vario kiekio ant Fe elektrodo paviršiaus priklausomybė nuo išlaikymo laiko modifikavimo tirpale 0,04 M $CuSO_4$ + 0,5 M Na_2SO_4 + 5 % PAM/be priedo (pH 3). Naudotos PAM nurodytos legendoje.

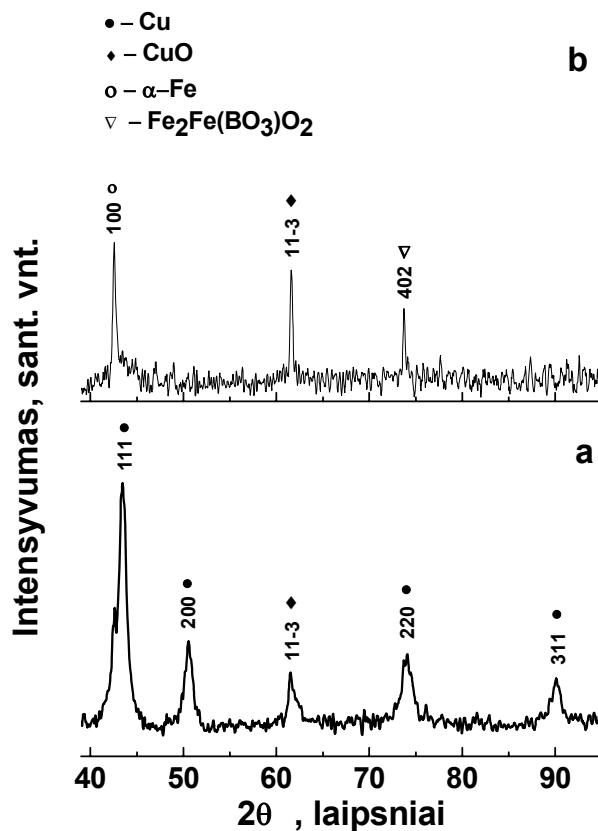
Iš nustatytų duomenų matyti, kad Cu redukcijos procesas iki pilno geležies paviršiaus užpildymo greičiausiai vyksta 0,04 M $CuSO_4$ modifikavimo tirpale be pridėtų PAM, o lėčiausiai - 0,04 M $CuSO_4$ + 5 % GLY (maždaug trigubai lėčiau). Blokinio kopolimero ENB ir oksietilinto alkoholio OS paviršinio aktyvumo medžiagų įtaka vario redukcijos procesui yra ganėtinai panaši. Vario redukcijos greitis modifikavimo tirpaluose su ENB ir OS emulsikliais maždaug dvigubai lėtesnis, nei 0,04 M $CuSO_4$ modifikavimo tirpale be papildomų priedų.

Galima teigti, kad panaudotos paviršinio aktyvumo medžiagos modifikavimo tirpaluose sumažina vario jonų redukcijos greitį ant geležies elektrodo paviršiaus, nes vykstant Cu jonų redukcijai viename lygmenyje vyksta ir PAM adsorbicija ant geležies elektrodo, bet PAM adsorbicija nėra itin greita, tad Fe paviršius pilnai neblokuojamas.

4.2.2 Fe dalelių paviršiaus modifikavimas variu vandens ir alyvos terpėse

Fe dalelių modifikavimas atliekamas į vandens arba aliejaus/alyvos suspensiją įvedant koncentruotą CuSO_4 tirpalą, o tūrius ir koncentraciją apskaičiuojant taip, kad būtų modifikuojama 10 ÷ 50 % Fe masės.

Gautų Cu ir modifikuotų Fe dalelių variu (Fe@Cu) struktūra buvo tirama Rentgeno difrakcijos pagrindu. Gauti rezultatai pateikiami 4.2.10 paveiksle.



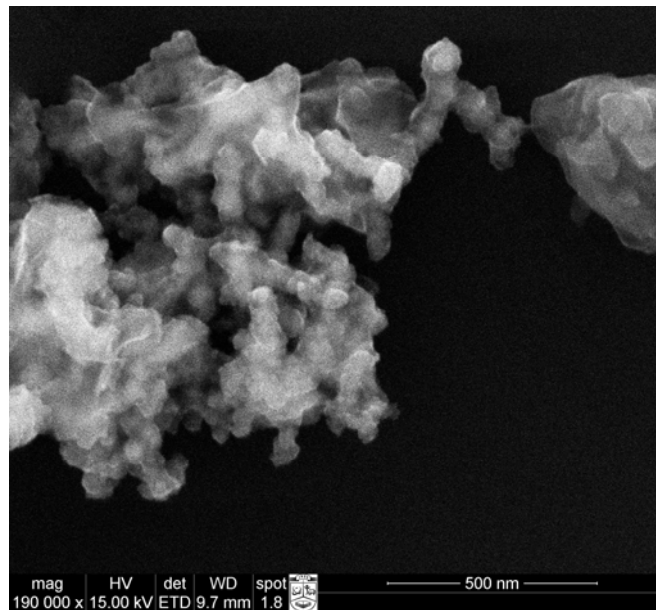
4.2.10 pav. Grynų Cu (a) ir modifikuotų Fe dalelių variu (Fe@Cu) (b) sintetintų vandens fazėje, redukuojant NaBH_4 , Rentgeno spindulių spektrai.

Kaip matyti iš Rentgeno spindulių difrakcijos spektro (4.2.10 a pav.), chemiškai nusodintos Cu dalelės yra polikristalinės ir susiformuoja tokios kubinės tekstūros: {111} ($2\theta=43,30^\circ$), {200} ($2\theta=50,43^\circ$), {220} ($2\theta=74,13^\circ$) ir {311} ($2\theta=89,93^\circ$) [233]. Tačiau Cu dalelių XRD spektre išryškėjo vario oksido smailė, tai nusako apie galimą atskiros CuO fazės susidarymą.

Susidariusi CuO struktūra atitinka monoklininę kristalinę struktūrą su dominuojančia $\{11-3\}$ ($2\theta=61,52^{\circ}$) tekstūra [234]. Vario oksidų buvimas gali būti paaiškintas vario oksidavimusi ore arba tiriamojoje terpėje.

Analizuojant gautų modifikuotų Fe dalelių variu Rentgeno spindulių spektrus pasitvirtino, kad Fe dalelių variavimo būdu įmanoma apsaugoti Fe daleles nuo oksidacijos ore arba sintezės terpėje (4.2.10 b pav.). Iš pateikto spektro matyti, kad pavyko gauti heksagoninės struktūros α -Fe su dominuojančia $\{100\}$ ($2\theta=61,52^{\circ}$) tekstūra [235]. Manoma, kad susidaręs Cu sluoksnis ant Fe dalelių ore oksiduojasi sudarydamas CuO. Tačiau, cheminės sintezės būdu galimas orto-rombinės kristalinės struktūros $\text{FeFe}_2(\text{BO}_3)\text{O}_2$ susidarymas ($\{402\}$ ($2\theta=73,46^{\circ}$)) [236]. Kol kas sunku paaiškinti tokio tipo struktūros $\text{FeFe}_2(\text{BO}_3)\text{O}_2$ kristalitų susidarymo priežastį, nes būtina atlikti papildomus tyrimus.

Iš pateiktos SEM nuotraukos (4.2.11 pav.) matyti, kad sausame būvyje Fe dalelės dengtos variu sluoksniu linkę sudaryti stambus aglomeratus, kaip ir grynos Fe dalelės (4.1.9 pav.).



4.2.11 pav. Fe dalelių modifikuotų variu SEM nuotrauka.

4.3. Fe dalelių korozinio atsparumo alyvos terpėje tyrimo metodologijos sukūrimas ir tyrimas

Korozijos greitis priklauso ne tik nuo elektrocheminių faktorių, bet ir nuo kontakto ploto su korozine aplinka. Korozijos kontrolės svarba padidėja, kai potencialiai koroduoti gebančio objekto matmenys sumažėja nuo makro- iki mikro- arba nanomatmenų. Mažėjant matmenims didėja kūno savitasis plotas, o tuo pačiu ir kontakto plotas su korozine aplinka. Pavyzdžiui, 1 mm storio geležies folijos savitasis plotas (S_0) yra $7,62 \text{ cm}^2/\text{g}$, tuo tarpu kubinių dalelių, kurių kraštinės ilgis $1 \mu\text{m}$, S_0 padidėja iki $7620 \text{ cm}^2/\text{g}$, o jei dalelės yra nanomatmenų eilės, pavyzdžiui, 100 nm , savitasis plotas padidėja iki $76200 \text{ cm}^2/\text{g}$. Tokiu būdu lyginant su geležies folija, tokios pat masės nanodalelių korozijos greitis tik savitojo ploto padidėjimo dėka padidėja ne mažiau nei $1000\text{--}10000$ kartų. Todėl šiuo atveju korozijos kontrolė įgyja ypatingą svarbą.

Geležies anodinė poliarizacinė kreivė pateikta 4.2.3 pav. Geležies korozijos potencialas $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ tirpale yra $-0,533 \text{ V}$, o aktyvus anodinis tirpimas prasideda maždaug ties $-0,5 \text{ V}$, t. y. esant potencialams neigiamesniems už vandenilio katodinio skyrimosi potencialą. Tai reiškia, kad Fe korozija vyksta su vandenilio depoliarizacija. Tokiu atveju metalai koroduoja esant drėgmei, ir jų korozija nepriklauso nuo to, yra ar nėra sistemoje ištirpusio deguonies. Tokia korozijos rūšis būdinga ir kitiems geležies grupės metalams, pavyzdžiui, Co, Ni bei jų lydiniams [237].

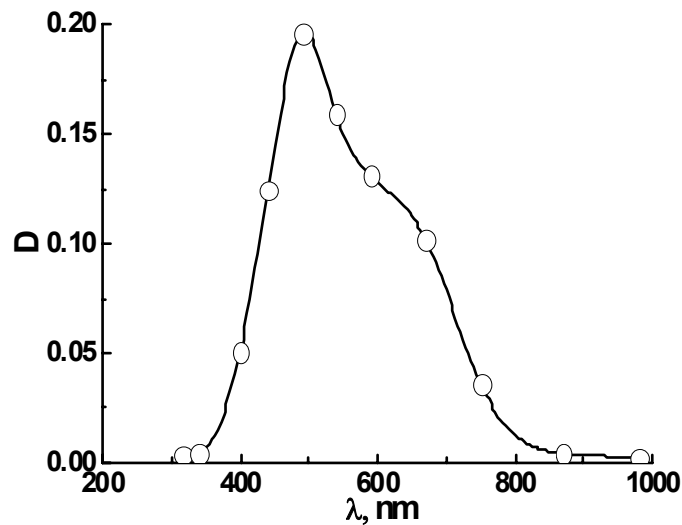
4.3.1. Dalelių korozijos tyrimo metodologija

Literatūroje nepavyko aptikti duomenų nei apie sub–mikroninių dalelių korozijos alyvose tyrimus, nei apie jos įvertinimo būdus. Todėl Fe dalelių korozijos greičio įvertinimui buvo adaptuojamas geležies druskų koncentracijos nustatymo mikroanalizės būdas, ir apie korozijos greitį ir mastą sprendžiama apie aptiktą Fe(II) ir Fe(III) kiekį korozijos terpėje.

Yra žinoma, kad sulfosalicilo rūgštis vandeniniuose tirpaluose su geležies druskomis sudaro spalvotus kompleksus [238]. Todėl šia metodika

galima pasinaudoti Fe(II)/Fe(III) koncentracijų nustatymui tiriamojoje sistemoje fotokolorimetriniu metodu.

4.3.1 pav. pateikta FeSO₄ tirpalo, kurio koncentracija (perskaičius į metalinę Fe) atitinka alyvų suspensijose naudojamą 0,1 masės % koncentraciją, ir optinio tankio priklausomybė nuo praeinančios šviesos bangos ilgio. Kaip matyti, didžiausias optinis tankis yra stebimas esant $\lambda=490$ nm. Todėl tolimesni tyrimai atlikti naudojant šį krintančios šviesos bangos ilgį.

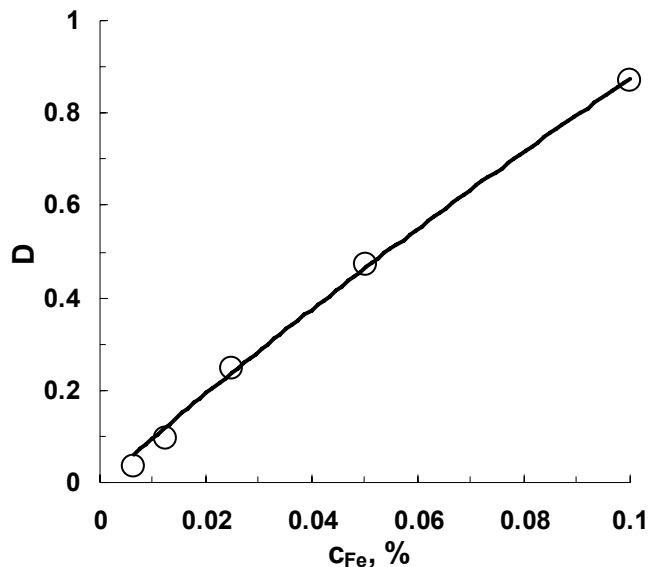


4.3.1 pav. FeSO₄ tirpalo (0,1 % perskaičius į metalinę Fe) optinio tankio (D) priklausomybė nuo praeinančios šviesos bangos ilgio (λ). Kiuvetės storis 3 cm.

Kalibracinė kreivė sudaroma atidedant optinio tankio, išmatuoto esant $\lambda=490$ nm, priklausomybę nuo FeSO₄ koncentracijos vandenyje, ir pateikta 4.3.2 pav. Kaip matyti, optinis tankis tolygiai didėja didėjant geležies kompleksinio junginio su sulfosalicilo rūgštimi (rusvos spalvos junginys) koncentracijai tirpale. Šis metodas ir buvo pritaikytas Fe dalelių korozijos alyvų suspensijose įvertinimui.

Susintintų Fe dalelių korozija inicijuota maišant suspensijas „Vortex“ (sūkurinio tipo) maišykle atvirame inde skirtingais fiksuotais laikais: nuo 1 iki 5 min. Po 24 valandų Fe dalelės ir geležies oksidų nuosėdos atskiriamos nuo alyvos fazės ir kruopščiai praplaunamos heptanu. Gautas Fe ir Fe(II)/Fe(III)

mišinys perkeliamas į 50 ml matavimo kolbutę ir atliekamas fotometriniu geležies nustatymas panaudojant sulfosalicilo rūgštį.

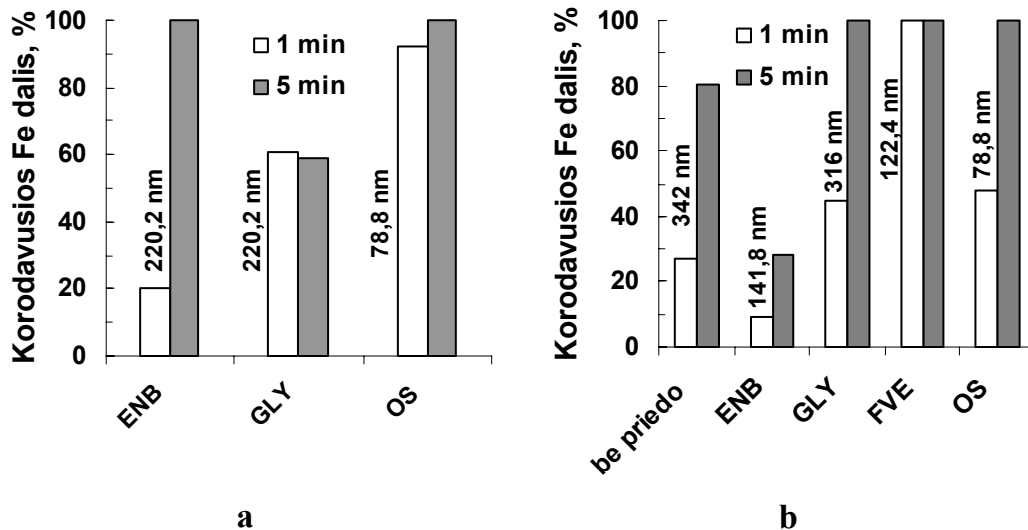


4.3.2 pav. Kalibracinė kreivė Fe(II) ir Fe(III) koncentracijų nustatymui tirpale, $c_{Fe}, \%$ – koncentracija perskaičiuota į metalinės Fe procentinį kiekį tiriamajame tirpale.

4.3.2. Fe dalelių korozijos greičio įvertinimas

4.3.3 pav. pateikta korodavusios Fe dalis rapsų aliejaus ir SAE 10 mineralinės alyvos suspensijose esant skirtingoms paviršinio aktyvumo medžiagoms ir maišymo laikams.

Analizuojant korozijos rezultatus, kai Fe^{2+} buvo redukuojami natrio borohidridu, pastebėta, kad Fe dalelės praktiškai pilnai oksiduojasi rapsų aliejuje su oksietilintu alkoholiu OS ir SAE mineralinėje alyvoje su lanolinu FVE, nepriklausomai nuo suspensijų maišymo laiko. Rapsų aliejaus su OS ir SAE mineralinės alyvos su FVE suspensijų atvejais Fe korozijos greičiai analizuojami kaip dalelių dydžio funkcija, t.y. kuo mažesni Fe dalelių dydžiai, tuo didesnis kontaktinis plotas su korozine aplinka ir tuo greičiau vyksta Fe korozija (praktiškai iki visiško susioksidavimo). Atitinkamų sistemų Fe dalelių dydžiai pateikti 4.1.14 ir 4.1.15 paveiksluose.



4.3.3 pav. Korodavusios Fe dalis (%) esant įvairioms paviršinio aktyvumo medžiagoms ir suspensijos maišymo laikams: (a) rapsų aliejaus ir (b) SAE 10 mineralinės alyvos pagrindu. Fe dalelių sintezei panaudotas NaBH_4 . Diagramoje pateikti vidutiniai Fe dalelių dydžiai didžiausioje frakcijoje.

Pažymėtina, kad rapsų aliejuje su ENB ir GLY Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalai yra pakankamai panašūs, o nustatyti Fe korozijos greičiai yra visiškai skirtingi (4.3.3 a pav.). Tai gali būti paaiškinama kompozicinės sistemos sudėtimi, t. y. susidaręs PAM+aliejaus/alyvos kompozicinis derinys skatina ar sulėtina Fe dalelių oksidaciją. ENB geriausiai apsaugo Fe nuo korozijos, tačiau didinant suspensijos maišymo laiką nuo 1 iki 5 min., korozija žymiai padidėja iki visiško Fe susioksidavimo. Kompozicinis RA+GLY derinys geba išlaikyti vienodą korodavusios Fe kiekį, nepriklausomai nuo suspensijos maišymo laiko.

SAE mineralinėje alyvoje korodavusios Fe kiekis stipriai priklauso nuo suspensijų maišymo laiko, t.y. nuo kontaktavimo laiko su oru (4.3.3 b pav.).

Geriausiai Fe dalelės išsilaiko SAE+ENB/OS sistemose, nepriklausomai nuo Fe dalelių dydžių (4.1.15 pav.). Vykiant SAE+ENB suspensijos maišymą nuo 1 iki 5 minučių, korodavusios Fe kiekis išaugo nežymiai nuo 10 iki 30 %. Tuo tarpu SAE+OS suspensijoje Fe dalelių korozija labai priklauso nuo kontakto su oru laiko. Reikia pažymėti, kad naudojamas OS emulsiklis efektyviai apsaugo nuo korozijos, vykiant maišymą 1 min., tačiau padidinus

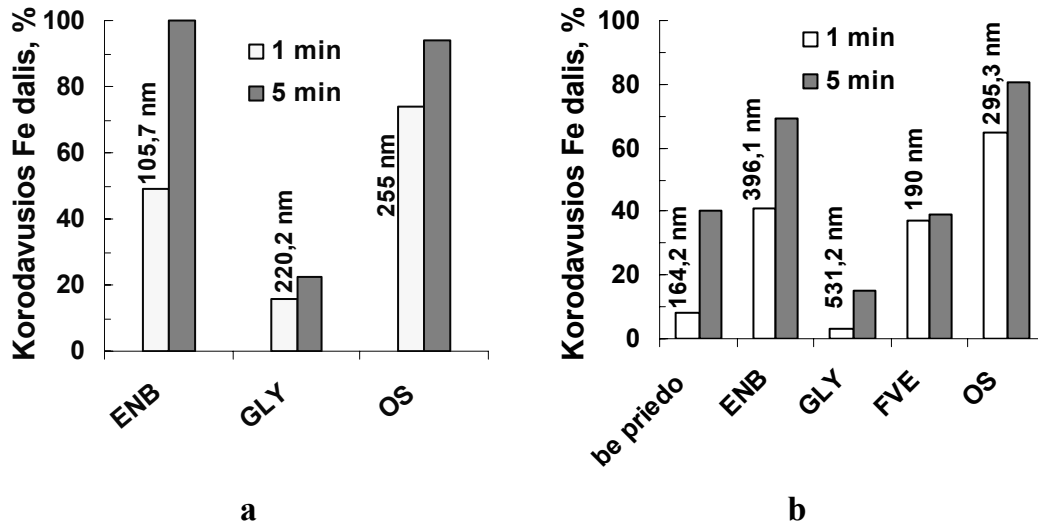
maišymo laiką iki 5 min. OS adsorbcinės plėvelės apsaugojimo mechanizmas tampa neveiksmingu.

Gautų Fe dalelių dydžiai SAE suspensijoje be priedo ir su GLY yra maždaug panašūs. Tačiau nustatytas susioksidavusios Fe kiekis SAE mineralinėje alyvoje be priedo mažesnis, nei alyvoje su GLY. Matyti, kompozicinis SAE+GLY variantas chemiškai veikia Fe daleles ir sustiprina jų oksidaciją.

4.3.4 pav. pateikti korozijos duomenys, kai Fe dalelės buvo sintetintos redukuojant ličio trietilborohidridu rapsų aliejuje ir SAE mineralinėje alyvoje esant skirtingoms PAM ir maišymo laikams. Iš gautų rezultatų matyti, kad didėjant suspensijų maišymo laikui rapsų aliejaus ir SAE mineralinės alyvos suspensijose su ENB žymiai didėja Fe korozija.

Iš gautų Fe korozijos tyrimų rapsų aliejuje rezultatų, pateiktų 4.3.4 a pav. matyti, kad korozijos greitis koreliuoja ne tik su Fe dalelių dydžiais, bet ir su kompozicine suspensijų sudėtimi. Tiriant Fe dalelių koroziją rapsų aliejuje su OS paaiškėjo, kad tokia kompozicinė sistema sustiprina Fe dalelių koroziją, nepriklausomai nuo Fe dalelių dydžio ir maišymo laiko. Reikia pažymėti, GLY priedo poveikį Fe korozijai. Tiriant gautus rezultatus rapsų aliejuje nustatyta, kad nepriklausomai nuo maišymo laiko, korodavusios Fe kiekis neviršija ~23 %. Gauti RA+GLY suspensijoje rezultatai (16÷23 %) siejami su Fe dalelių dydžiu ir GLY stabilizavimo veikimo principu. Atitinkamų sistemų Fe dalelių dydžiai, redukuojant ličio trietilborohidridu, pateikti 4.1.16 ir 4.1.17 pav.

Iš pateiktų rezultatų 4.3.4 b pav. nustatyta, kad glicerolio dilauratas SAE mineralinėje alyvoje korodavusios Fe kiekis išlieka nedidelis: ~3÷15 % ribose. Taip pat nedideli korodavusios Fe kiekiai stebimi SAE suspensijose be priedo (8–40 %), priklausomai nuo suspensijų maišymo. Reikia pažymėti, kad visuose atvejuose Fe dalelių dydžiai SAE suspensijose be priedo yra mažesni, nei su naudojamomis PAM. Be to, SAE+FVE suspensijoje išlieka vienodas korodavusios Fe kiekis (maždaug 37÷38 %), nepriklausomai nuo suspensijos maišymo laiko ir Fe dalelių dydžio.



4.3.4 pav. Korodavusios Fe dalis (%) esant įvairioms paviršinio aktyvumo medžiagoms ir suspensijos maišymo laikams: (a) rapsų aliejaus ir (b) SAE 10 mineralinės alyvos pagrindu. Fe dalelių sintezei panaudotas LiBEt₃H. Diagramoje pateikti vidutiniai Fe dalelių dydžiai didžiausioje frakcijoje.

Fe suspensijų sukūrimo ir stabilizavimo principai bei jų savybių sąsajos su sudėtimi ar mišinio paruošimo ypatumais dar nėra gerai ištirti, todėl sunku nusakyti kokių atveju, kuris faktorius bus lemiamu – nusakančiu Fe koroziją: sintetintų Fe dalelių dydis ar tepimo sistemos sudėtis. Iš pateiktų rezultatų 4.3.3 ir 4.3.4 pav. galima matyti Fe dalelių dydžio įtaką korozijos greičiui. Šiam tikslui pateiktų sistemų korozijos greičiai analizuojami kaip dalelių dydžio funkcija. Iš jų matyti, kad korodavusios Fe kiekis didėja didėjant suspensijų maišymo laikui (kontaktui su oru) ir mažėjant Fe dalelių dydžiui. Tačiau ne visais atvejais korodavusios Fe kiekį nusako Fe dalelių dydis. Reikia pabrėžti, kad pasitaiko atvejų, kai korodavusios Fe greitis apsprendžiamas sukurtos tepimo sistemos sudėtimi.

Rezultatų apibendrinimas

Fotometrinių geležies nustatymo duomenys leidžia interpretuoti Fe dalelių koroziją alyvos terpėje. Žinoma, kad korozijos greitis turėtų koreliuoti su Fe dalelių dydžiais, tačiau ne visais atvejais šis faktorius tampa svarbesniu. Reikia pabrėžti, kad tyrimo metu paryškėjo rezultatai, kai lemiamu faktoriumi

tampo paviršinio aktyvumo medžiagų stabilizavimo mechanizmai ar vykstantys cheminiai procesai tarp Fe dalelių ir PAM+aliejus/alyva.

Tyrimų eigoje nepavyko nustatyti universalios PAM, gebančios pilnai apsaugoti Fe daleles nuo oksidacijos. Tačiau paaiškėja suspensijų paruošimo ypatumas –suspensijos maišymo laikas.

Pažymėtina, kad gaunami rezultatai rapsų aliejuje redukuojant natrio borohidridu ir ličio trietilborohidridu yra gana panašūs. Pastebėta, kad paruoštose SAE 10 mineralinės alyvos suspensijose, redukuojant ličio trietilborohidridu, Fe dalelių oksidacija vyksta lėtesniu greičiu ir korodavusios geležies kiekis yra mažesnis.

4.4. Sukurtų tepamųjų medžiagų (Fe ir modifikuotų variu Fe dalelių) triboinžinerinis savybių tyrimas

4.4.1. Grynų ir modifikuotų PAM ir PAM+Fe aliejaus/alyvos charakteristikos

Sedimentacinė-difuzinė pusiausvyra

Tiriamųjų alyvų suspensijos su Fe dalelėmis yra heterogeninės sistemos, todėl jų kinetinis stabilumas yra vienas iš svarbiausių klausimų. Kinetinio stabilumo lemiamas faktorius yra dalelių dispersiškumo laipsnis – dydis, atvirkščiai proporcingas vidutiniam dispersinės sistemos dalelių skersmeniui. Kuo didesnis dispersiškumo laipsnis, tuo mažesnė svorio jėga, tuo intensyvesnis Brauno judėjimas ir didesnis kinetinis patvarumas. Tokiu atveju dispersinės sistemos geba išlaikyti vienodą dalelių pasiskirstymą visame sistemos tūryje. Tokios sistemos laikomos sedimentaciniu atžvilgiu patvarios. Tam tikromis sąlygomis, kai svorio jėgos veikimą kompensuoja difuzija iš srities su didesnės koncentracija į mažesnę, pasireiškia sedimentacinė-difuzinė pusiausvyra. Be to, tokiose heterogeniniuose skystose sistemose gali būti įvairių PAM, galinčių adsorbuotis dalelių paviršiuje ir todėl dalelės gali padidėti. Suspensijos, sudarytos iš dalelių ir adsorbuotų jų paviršiuje polimerinių agregatų, modeliavimui taikomas toks pats sedimentacinės–difuzinės pusiausvyros dėsnis, kaip ir suspensijoms, kuriose pasiskirsto "plikos" dalelės [239].

Sedimentacinės–difuzinės pusiausvyros įvertinimui reikia žinoti: dispersinės fazės dalelės spindulį (r), dalelės tankį (ρ_d), dispersinės terpės tankį (ρ_t), Jeigu $(\rho_d - \rho_t) > 0$, tai dalelės nusėda suspensijoje, jeigu $(\rho_d - \rho_t) < 0$, tai dalelės iškyla į paviršių. Sedimentacinę–difuzinę pusiausvyrą galima apskaičiuoti pagal 6 lygtį [239]:

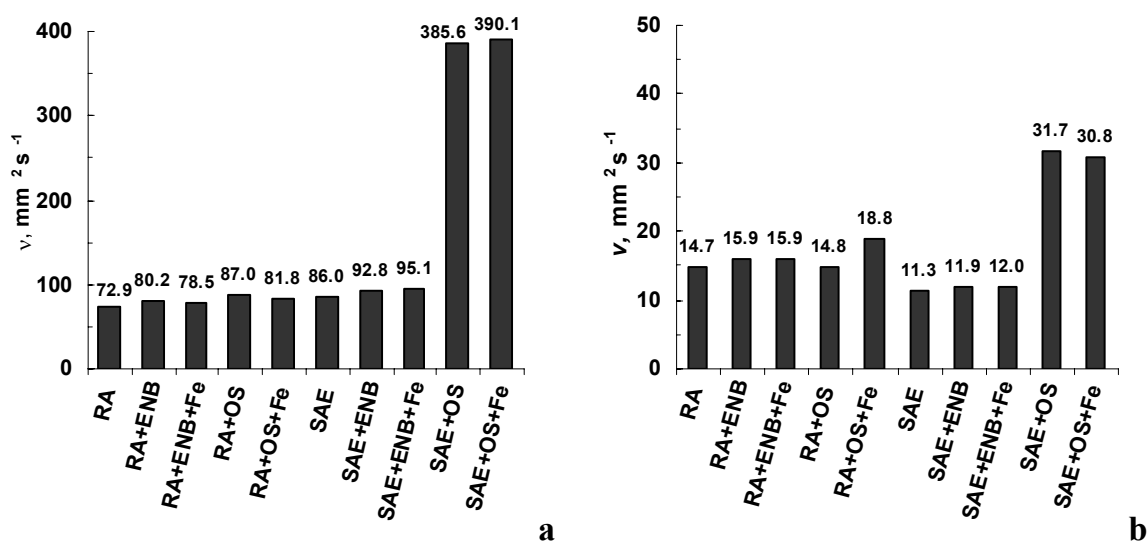
$$\xi = \frac{3k_B T}{4\pi r^3 (\rho_d - \rho_t) g} \quad (6)$$

čia: ξ – sedimentacinės-difuzinės pusiausvyros konstanta; k_B - Bolcmano konstanta; g – laisvojo kritimo pagreitis.

Kaip matyti iš (4) lygties, sedimentacinės–difuzinės pusiausvyros konstanta labai priklauso nuo dalelių spindulio, pavyzdžiui, kai dalelių dydis 5 nm, tai $\xi=0.92$; kai 10 nm, tai $\xi=0.11$; ir kai 50 nm, tai $\xi=0.00092$ m. Taigi, tik gana mažo dydžio 10 nm Fe dalelės gali būti tolygiai pasiskirsčiusios visame suspensijos tūryje. Šiame darbe gautų Fe dalelių dydis yra didesnis, todėl sedimentaciniu patvarumu pasižymi klampios sistemos.

Tepimo alyvų klampa

Tiriamųjų rapsų aliejaus ir SAE mineralinės alyvos sistemų su PAM, PAM+Fe dalelėmis ir be priedų kinematinės klamos matavimo duomenys pateikti 4.4.1 pav.



4.4.1 pav. Rapsų aliejaus ir SAE 10 mineralinės alyvos ir jų suspensijų kinematinės klamos rezultatai. Kinematinės klamos matavimai atlikti (a) 22 ± 1 ir (b) 75 ± 1 °C temperatūrose.

Iš gautų rezultatų matyti, kad terpės klampa labai priklauso nuo naudojamos alyvos ir paviršinio aktyvumo medžiagų prigimties. Nustatyta, kad nedidelės Fe dalelių koncentracijos pridėjimas į aliejų/alyvą, nežymiai keičia naudojamų alyvų klampą. Tokie rezultatai pilnai atitinka Einšteino teoriją, aprašančią klamos kitimus tirtose suspensijose esant kietųjų dalelių nedidelėms koncentracijoms [240]. Tačiau buvo pastebėtas anomalus SAE mineralinės alyvos klamos padidėjimas esant oksietilinto alkoholio emulsikliui tiriamojoje terpėje (4.4.1 pav.). Išnagrinėjant gautus rapsų ir mineralinės alyvų klamos rezultatus su Fe dalelėmis, paviršinio aktyvumo

medžiagomis ir be šių priedų, manoma, kad neįprastas suspensijos klampos padidėjimas gali būti susijęs su emulsiklio OS ir mineralinės alyvos chemine sąveika susidarant cheminėms jungtims [241].

4.4.2. Geležies dalelių įtaka tepamųjų medžiagų tribologinėms savybėms esant didelėms apkrovoms

Keturių rutulių tribobandymas, kuriame pritaikomi dideli slėgiai tribokontakte ir sukimosi greičiai yra pakankamai „drastiškas“, plačiai naudojamas tepimo alyvų ir įvairių jos priedų įtakos įvertinimo metodas. Tepimo alyvos charakteristikos yra vidutinis trinties koeficientas, rutulių nusidėvėjimo pėdsakų skersmenys ir nudilimo pėdsakų plotai. Reikia pažymėti, kad trinties koeficientas 0,1 arba mažesnis yra priimtinas praktiniu požiūriu.

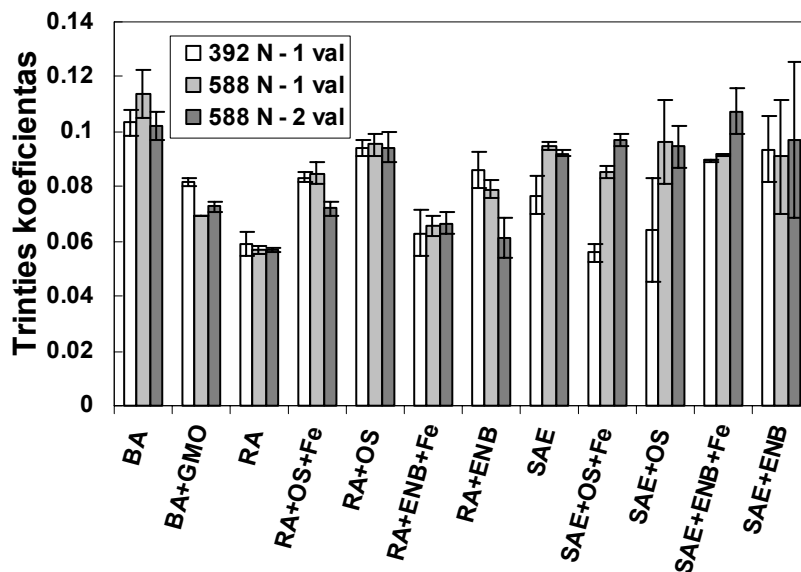
a) Tribologiniai tyrimai FALEX režimu

Grynų ir modifikuotų ENB/OS ir ENB/OS+Fe rapsų aliejaus bei SAE mineralinės alyvos tepamųjų sistemų tribologinių trynimo proceso parametrai pateikti 3.3 lentelėje. Tirtos tepamųjų medžiagų sistemos buvo parengtos atsižvelgus į susintetintų Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalus (4.1.14 ir 4.1.15 pav.). Fe dalelių sintezė buvo vykdoma pagal 2.2 reakcijos lygtį redukuojant NaBH₄. Tepamųjų sistemų ir jų žymėjimai nurodyti 4.4.1 lentelėje. Gauti grynų ir modifikuotų PAM/PAM+Fe alyvų trinties ir dilimo rezultatai, parodyti 4.4.2 ir 4.4.3 pav., palyginami su rezultatais, gautais bazinėje alyvoje su plačiai naudojamu glicerolio monooleato (GMO) priedu.

4.4.1 lentelė. Tirtos tepamųjų medžiagų sistemos

Tirtų tepamųjų medžiagų sistemos	Santrumpa
Bazinė alyva	BA
Bazinė alyva + 0,5 % glicerolio monooleatas	BA+GMO
Rapsų aliejus + 0,5 % antioksidantas	RA
Rapsų aliejus + 0,5 % antioksidantas + 0,5 % OS-20+4,4 % H ₂ O	RA+OS
Rapsų aliejus + 0,5 % antioksidantas + 0,5 % OS-20 +4,4 % H ₂ O + 0,1 % Fe	RA+OS+Fe
Rapsų aliejus + 0,5 % antioksidantas + 0,5 % ENB 90R4+4,4 % H ₂ O	RA+ENB
Rapsų aliejus + 0,5 % antioksidantas + 0,5 % ENB 90R4 + 4,4 % H ₂ O +0,1 % Fe	RA+ENB+Fe
SAE10 mineralinė alyva + 0,5 % antioksidantas	SAE
SAE 10 min. alyva + 0,5 % antioksidantas + 0,5 % OS-20+4,4 % H ₂ O	SAE+OS
SAE10 min. alyva + 0,5 % antioksidantas + 0,5 % OS-20 +4,4 % H ₂ O + 0,1 % Fe	SAE+OS+Fe
SAE 10 min. alyva + 0,5 % antioksidantas + 0,5 % ENB 90R4+4,4 % H ₂ O	SAE+ENB
SAE10min. alyva +0,5% antioksidantas + 0,5% ENB 90R4+4,4% H ₂ O+0,1 % Fe	SAE+ENB+Fe

Kaip matyti iš gautų rezultatų, pateiktų 4.4.2 pav., mažiausi trinties koeficientai nustatyti tepant grynu rapsų aliejumi, ir jie beveik nepriklauso nuo naudojamos apkrovos ir trukmės. Bet kokie šiame darbe panaudoti priedai padidina trinties koeficientą, nors jis ir išlieka pakankamai priimtinos praktiniu požiūriu ribose. Tepant grynu RA užfiksuoti mažesni trinties koeficientai maždaug 28 % (392 N), 18 % (588 N - 1 val.) ir 22 % (588 N - 2 val.), nei naudojant BA+GMO tomis pačiomis sąlygomis.



4.4.2 pav. Vidutiniai trinties koeficientai tepant grynomis ir modifikuotomis rapsų ir SAE 10 mineraline alyvomis. Tribologinio bandymo sąlygos nurodytos legendoje.

Kaip matyti iš 4.4.2 pav., šiek tiek didesni trinties koeficientai gauti tepant RA+ENB+Fe suspensija lyginant su grynu RA. Nagrinėjant gautus duomenis matyti, kad trinties koeficientų reikšmės šiek tiek išaugo, didėjant apkrovai ir trynimo trukmei, bet vis dar žemesnės (maždaug 23 %, 6 % ir 8 %), nei gauti rezultatai bazinėje alyvoje su GMO priedu.

Iš trinties matavimo duomenų (4.4.2 pav.) matyti, kad tepant RA+ENB+Fe suspensija trinties koeficientai yra mažesni, nei gauti RA+ENB tepamojoje sistemoje. Reikia pabrėžti, kad rapsų aliejų modifikuojant Fe dalelėmis jas sintetinant alyvos terpėje, suspensijose lieka nedidelis vandens kiekis (maždaug 4,4 %). Tikėtina, kad esantis vanduo

gali pabloginti aliejaus tepamąsias savybes, tačiau atlikti tyrimai neparodė vandens neigiamos įtakos trinčiai RA+ENB+Fe tepimo atveju. Be to, išmatuotų tepamųjų sistemų RA+ENB+Fe ir RA+ENB klampos yra panašios (4.4.1 pav.). Taigi, trinties koeficientų sumažėjimą šiuo atveju lemia Fe dalelės RA+ENB sistemoje. Matomai, joms esant trintis sumažėja dėl Fe dalelių sukimosi trinties poroje.

RA+OS arba RA+OS+Fe atvejais nustatyti žymiai didesni trinties koeficientai lyginant su grynu RA. Manoma, kad toks trinties koeficientų skirtumas susijęs ne tik su sintetintų Fe dalelių dydžiais, bet ir su naudojama paviršinio aktyvumo medžiaga, nes šiuo atveju sistemoje RA+ENB+Fe trinties koeficientas yra mažesnis nei RA+OS+Fe sistemoje, nors Fe dalelių dydis pirmojoje sistemoje yra 2–3 kartus didesnis: 165–340 nm (RA+ENB+Fe) ir 50–120 nm (RA+OS+Fe). Žemesnės trinties koeficientų reikšmės RA+ENB+Fe suspensijos atveju gali būti paaiškinamos skirtingų tepamųjų sluoksnių suformavimu besitrinančių rutulių paviršiuje.

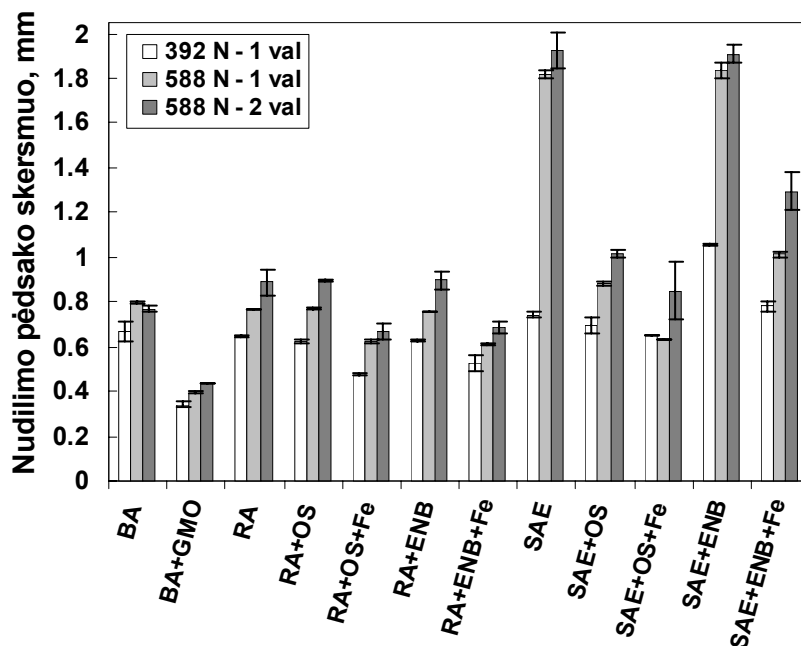
Grynoje SAE ir modifikuotose gauta, kad efektyviausiai trinties koeficientą sumažina SAE su OS emulsikliu ir OS+Fe (net esant 4,4 % vandens kiekiui). Nustatyta, kad trinties koeficientas sumažėjo 22 % SAE+OS sistemoje naudojant 392 N (1 val.) apkrovą, bet naudojant 588 N (1 val.) apkrovą gautos trinties koeficiento reikšmės yra panašios į nustatytus rezultatus grynoje SAE (4.4.2 pav.). Tuo tarpu Fe dalelių buvimas SAE+OS sistemoje pagerina mineralinės alyvos tribologines savybes ir padeda sumažinti trintį apkraunant 392 N ir 588 N (1 val.). Tepant modifikuota SAE+OS+Fe suspensija pastebėtas žymus trinties koeficiento sumažėjimas (~32 %) lyginant su BA+GMO, o lyginant su gryna SAE – 27 %. Tuo tarpu apkraunant 588 N (1 val.) trinties koeficientas sumažėjo nežymiai apie 10 % lyginant su grynoje SAE gautu rezultatu, bet lyginant su duomenimis BA+GMO trinties koeficientas padidėjo maždaug 22,5 %. Manoma, kad trinties sumažėjimo priežastis yra susidariusi klampesnė tepamoji sistema (4.4.1 pav.).

SAE mineralinės alyvos modifikavimas ENB ir ENB+Fe reikšmingos įtakos trinties koeficientų sumažinimui neturėjo. Be to, tiek SAE+ENB, tiek

SAE+ENB+Fe sistemose trinties koeficientai yra beveik vienodi, t. y. vandens buvimas SAE+ENB+Fe suspensijoje neturi esminio poveikio.

Iš bendrosios tribologijos žinoma, kad trintis ir dilimas nėra tarpusavyje tiesiogiai susiję. Trintis ir dilimas, priešingai nei medžiagų atsparumas, yra dydžiai, daugiau priklausantys ne tik nuo naudojamos medžiagos, bet ir nuo visos sistemos savybių.

Vidutiniai plieno rutulių, naudojamų trynimo bandymuose, nudilimo skersmenys tepant grynomis ir modifikuotomis rapsų ir mineraline alyvomis pateikti 4.4.3 pav.

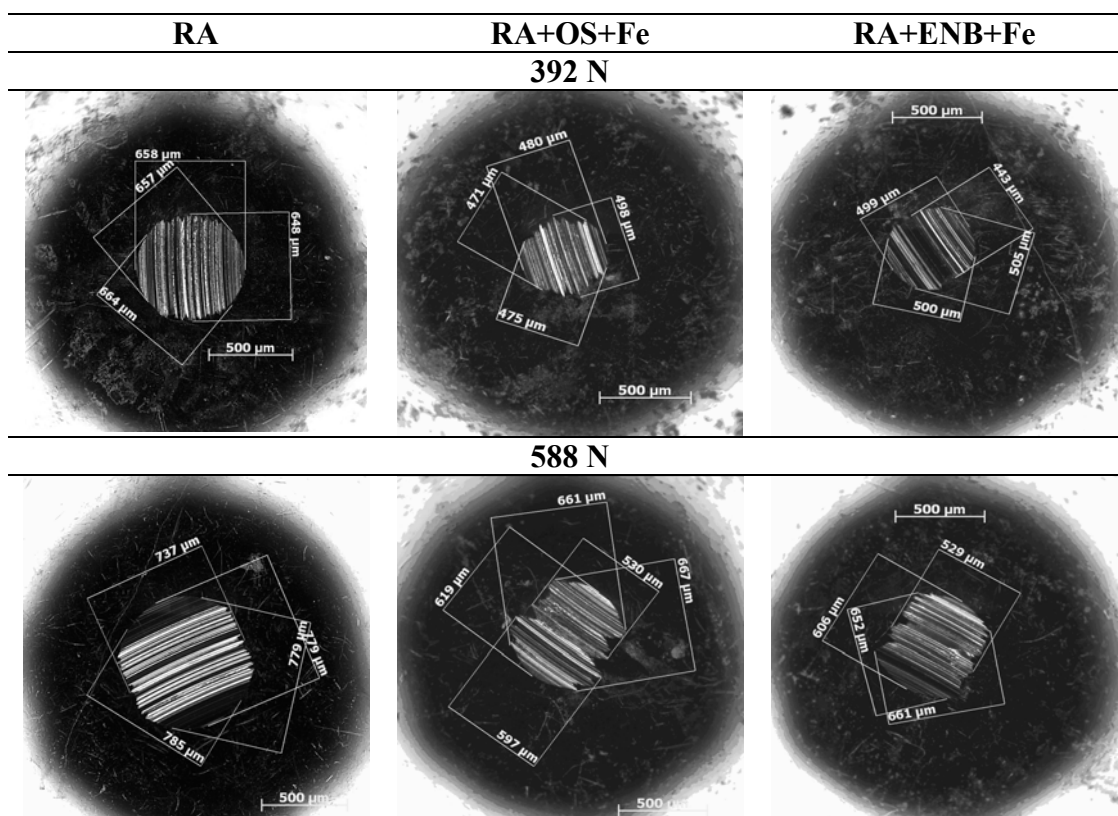


4.4.3 pav. Vidutiniai nudilimo pėdsakų skersmenys tepant grynomis ir modifikuotomis rapsų ir SAE mineraline alyvomis. Tribologinio bandymo sąlygos nurodytos legendoje.

Iš jo matyti, kad tepant rapsų ir SAE mineraline alyvomis, modifikuotomis Fe dalelėmis gaunamas dilimo slopinimo efektas, nepriklausomai nuo naudojamos paviršinio aktyvumo medžiagos. Modifikuoto Fe dalelėmis rapsų aliejaus dilimo slopinimo poveikis nėra toks ryškus, lyginant su grynu rapsų aliejumi. Didžiausiomis dilimo slopinimo savybėmis pasižymi mineralinės alyvos suspensijos SAE+OS/ENB+Fe, kai Fe dalelių pridėjimas sumažina rutulių nusidėvėjimo pėdsakų skersmenį. Labiausiai šis

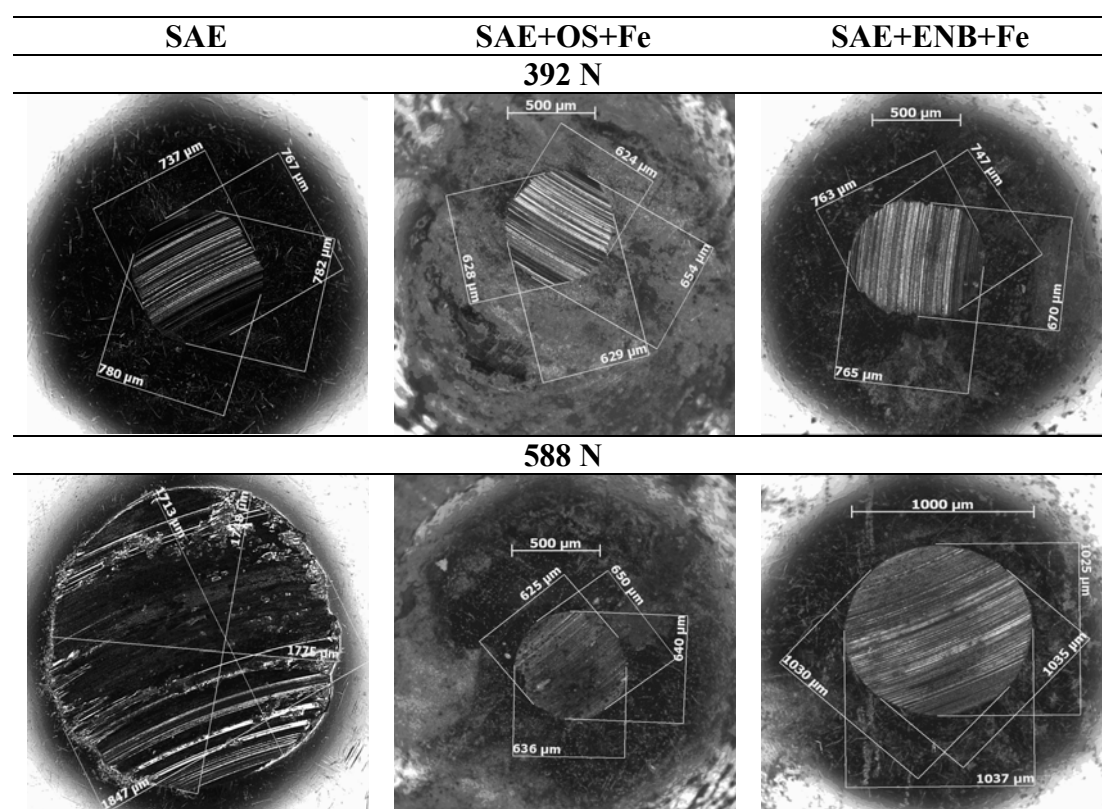
sumažėjimas išryškėja vykdant tribologinius tyrimus 1 ir 2 valandas ir apkraunant rutulius didesne apkrova - 588 N (4.4.3 pav.). Tačiau rezultatai rodo, kad tepant BA+GMO alyva nudilimas yra mažiausias.

Nudilimo pėdsakų optiniai atvaizdai parodyti 4.4.4 ir 4.4.5 pav. Matome, kad rapsų ir SAE mineralinės alyvų tepimas su Fe dalelėmis yra efektyvesnis, nei grynų RA/SAE alyvų. Dilimo pėdsake yra matomas besiformuojančios apsauginės plėvelės ir ribinio sluoksnio, sudaryto iš Fe dalelių, poveikis. Pastebėta, kad dilimo pėdsakų atvaizdai, gauti vykdant trynimą RA+ENB+Fe ir RA+OS+Fe suspensijose, skiriasi (4.4.4 pav.). Dilimo pėdsakui, gautam RA+OS+Fe suspensijose, būdingas intensyvesnis subraižymas, t.y. dilimo subraižymo takeliai yra didesni ir gilesni. Skirtingas šių suspensijų poveikis atsparumo dilimui gali būti siejamas su skirtingomis analizuojamų suspensijų tepimo savybėmis: sluoksnio susiformavimu.



4.4.4 pav. Rutulių dilimo pėdsakų optiniai atvaizdai, konkreči suspensijų sudėtis ir apkrova nurodytos virš nuotraukų. (Didinimas x50).

Žymiai ryškesniu ir efektyvesniu apsauginiu poveikiu nuo dilimo pasižymi mineralinė alyva su Fe+OS/ENB priedais (4.4.5 pav.). Labiausiai šis poveikis išryškėja apkraunant rutulius didesne apkrova. Šiuo atveju mažiausias nudilimas gautas SAE+OS+Fe suspensijoje. Reikia pabrėžti, kad PAM parinkimas nanodalelių stabilizavimui yra vienas iš svarbių etapų formuojant suspensijas. Tiriant SAE mineralinę alyvą su OS+Fe priedu, buvo pastebėtas korozinių dėmių atsiradimas ant plieno 100Cr6 rutulių (4.4.5 pav.). Toks reiškinys nebuvo pastebėtas ant rutulių po trynimo grynoje SAE ir modifikuotose SAE+ENB bei SAE+ENB+Fe suspensijose. Manoma, kad OS paviršinio aktyvumo medžiaga chemiškai reaguodama su mineraline alyva formuoja aktyvius kompleksus, kurie skatina plieno rutulių pitinginę koroziją.



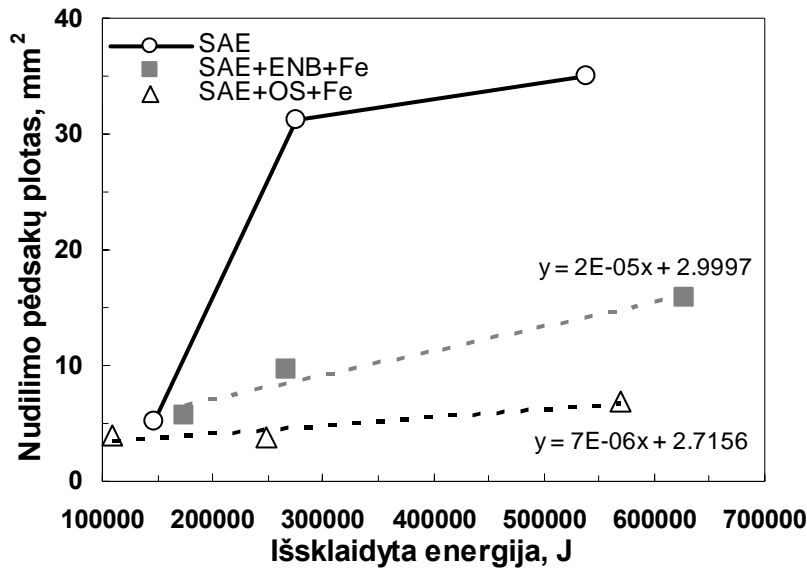
4.4.5 pav. Rutulių dilimo pėdsakų optiniai atvaizdai, konkreti suspensijų sudėtis ir apkrova nurodytos virš nuotraukų. (Didinimas x50).

Panašus korozinis poveikis buvo nagrinėjamas Sunqing darbe [61], kuriame aprašyta, kad ne visais atvejais susidarę produktai tribologinio proceso metu

efektyviai padidina triboporos atsparumą dilimui ir korozijai. Pavyzdžiui, CeF_3 nanodalelių priedas pasižymi puikiausiu trinties mažinimu, bet visai nepasižymi atsparumo savybėmis dilimo atžvilgiu, nes tribocheminio proceso metu susidarę F^- jonai skatina aktyvią metalinio paviršiaus koroziją.

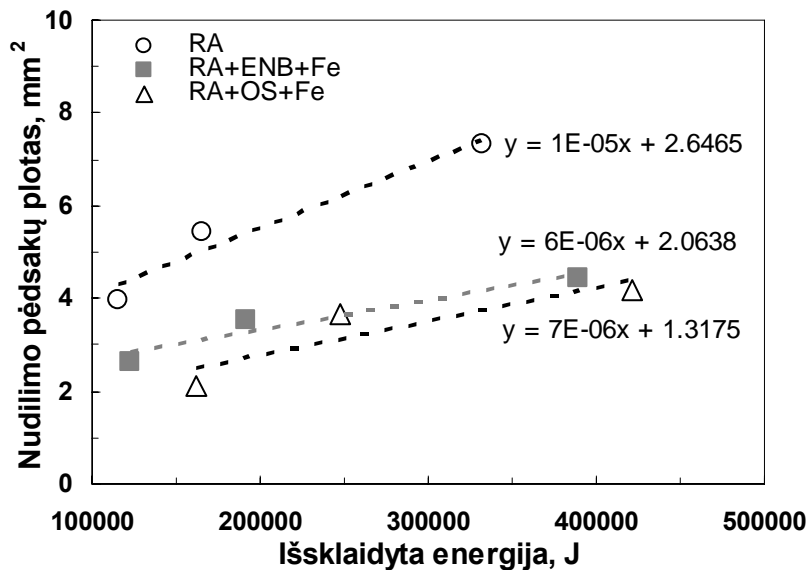
Vienas iš efektyvių tepimo poveikio įvertinimo būdų yra susijęs su nusidėvėjimo greičių įvertinimu atsižvelgiant į energijos sunaudojimą trynimo proceso metu. Keturių rutulių bandymo inde, pripiltu tiriamąja tepimo medžiaga, viršutinis besisukantis rutulys su 3-ais apatiniais įtvirtintais rutuliais suformuoja trijų tribokontaktų zonas ir sukelia trinties momentą. Išsklaidyta energija dviejų kontaktuojančių besitrinančių paviršių metu priskiriama prie dilimo nuostolių. Šiame darbe naudotas trijų tribokontaktų zonoje linijinis greitis yra lygus 0,46 m/s. Taigi, kiekvienas rutulys įveikia 1650 m atstumą, t. y. viso 4950 m. Padauginus gautą atstumą iš vidutinio trinties momento ir tribologinio tyrimo trukmės gaunamos išsklaidytos energijos vertės. Dilimo ploto, apskaičiuoto pagal 2 lygtį, priklausomybės nuo išsklaidytos energijos grynai ir OS/ENB+Fe priedais modifikuotai mineralinei alyvai pateiktos 4.4.6 pav. Kaip matyti iš 4.4.6 pav. pateiktų rezultatų, grynos SAE atveju nustatyta netiesinė priklausomybė tarp dilimo ploto ir išsklaidytos energijos duomenų, nes padidinus apkrovą ir trynimo trukmę, nudilimo plotas staigiai išauga. Tai gali būti paaiškinama dėvėjimosi mechanizmo pasikeitimu esant didelėms apkrovoms (588 N – 1 ir 2 val.). Nudilimo ploto ir išsklaidytos energijos priklausomybė aprašo didelį rutulių paviršiaus nusidėvėjimo greitį.

Nors modifikuotos SAE+OS+Fe suspensijos didžiausias trūkumas šios tepimo sistemos yra lokalinių korozijos centrų atsiradimas, nagrinėjant šios sistemos tepimą nustatytas mažiausias dėvėjimosi greitis. SAE+ENB+Fe suspensijoje taip pat gautas žymus dilumo sumažėjimas lyginant su gryna SAE mineraline alyva. Taigi, tyrimas parodė, kad Fe dalelių naudojimas tribologiniuose sistemose SAE mineralinės alyvos pagrindu pagerina tirtos alyvos dilimo slopinimo savybes.



4.4.6 pav. Grynos ir OS/ENB+Fe priedais modifikuotų SAE mineralinės alyvos nudilimo pėdsakų ploto priklausomybė nuo išsklaidytos energijos.

Gryno ir OS/ENB+Fe priedais modifikuoto rapsų aliejaus dilimo pėdsakų ploto priklausomybė nuo išsklaidytos energijos pateikta 4.4.7 pav. Šiuo atveju modifikuotų RA+OS+Fe ir RA+ENB+Fe suspensijų poveikis dilimo sumažėjimui yra beveik panašus ir tačiau šiek tiek geresnis nei gryno rapsų aliejaus atveju. Vis dėlto dilimo sumažėjimo efektas yra ne toks ryškus, kaip tepant SAE mineralinę alyvą su OS/ENB+Fe priedais.



4.4.7 pav. Gryno ir OS/ENB+Fe priedais modifikuoto rapsų aliejaus nudilimo pėdsakų ploto priklausomybė nuo išsklaidytos energijos.

b) Tribologiniai tyrimai pagal DIN 51350 standartą

Keturių rutuliu metodu DIN 51350 sąlygomis (3.3 lentelė) buvo atlikti gryną ir modifikuotą PAM, PAM+Fe bei PAM+Fe@Cu priedais rapsų aliejaus ir mineralinės alyvos tribologiniai tyrimai. Tiriamosios tepamosios sistemos buvo pasirinktos atsižvelgus į Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalus. Analizuotos tepamosios sistemos bei jų žymėjimai pateikti 4.4.2 lentelėje, susintetintų alyvos fazėje ir naudotų tolimesniuose triboporų tyrimuose Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalas - 4.1.16 ir 4.1.17 paveiksluose. Fe dalelių sintezė buvo vykdoma pagal 2.3 reakcijos lygtį redukuojant ličio trietilborohidridu.

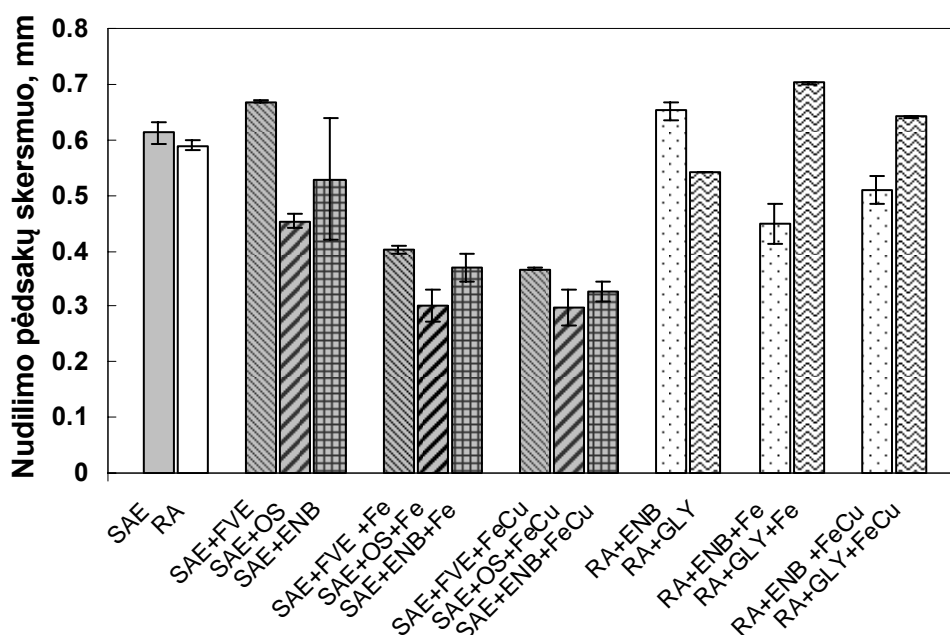
Tepant PAM, PAM+Fe bei PAM+Fe@Cu modifikuota SAE mineraline alyva nustatyti duomenys rodo, kad daugelių atvejų SAE+priedas efektyviai sumažina besitrinančių rutulių paviršiaus dilimą ir trintį (4.4.8 ir 4.4.9 pav.). Tuo tarpu tepant modifikuotu rapsų aliejumi paruoštos tepamosios sistemos žymiu dilimo ir trinties mažinimo poveikiu nepasižymėjo (4.4.8 ir 4.4.10 pav.).

4.4.2 lentelė. Tirtos tepamųjų medžiagų sistemos

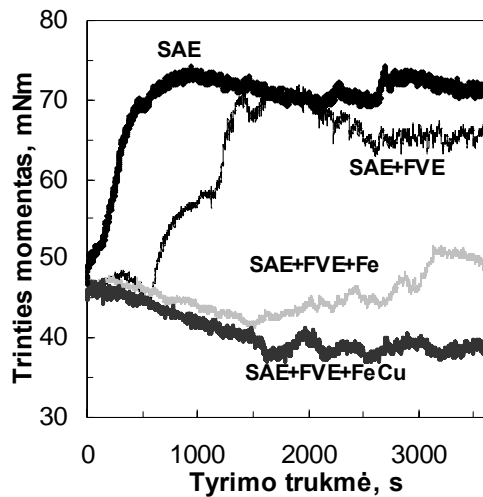
Tirtų tepamųjų medžiagų sistemos	Žymėjimas
SAE 10 mineralinė alyva + 0,5 % antioksidantas	SAE
SAE + 0,5 % antioks. + 10 % FVE VO2	SAE+FVE
SAE + 0,5 % antioks. + 10 % FVE VO2 + 2,2 % H ₂ O + 0,1 % Fe	SAE+FVE+Fe
SAE +0,5% antioks.+10% FVE VO2+2,53% H ₂ O+0,08 % Fe + 0,02 % FeCu	SAE+FVE+FeCu
SAE min. al. + 0,5 % antioks. + 0,5 % OS-20	SAE+OS
SAE min. al. + 0,5 % antioks. + 0,5 % OS-20 +2,2% H ₂ O + 0,1 % Fe	SAE+OS+Fe
SAE+0,5 % antioks.+0,5 % OS-20+2,53% H ₂ O +0,08 % Fe + 0,02 % FeCu	SAE+OS+FeCu
SAE min. al. + 0,5 % antioks. + 0,5 % ENB 90R4	SAE+ENB
SAE min. al. + 0,5 % antioks. + 0,5 % ENB 90R4 + % H ₂ O +0,1 % Fe	SAE+ENB+Fe
SAE+ 0,5% antioks.+0,5% ENB 90R4+2,53 % H ₂ O+0,08% Fe + 0,02% FeCu	SAE+ENB+FeCu
Rapsų aliejus + 0,5 % antioksidantas	RA
Rapsų aliejus + 0,5 % antioks. + 0,5 % OS-20	RA+OS
Rapsų aliejus + 0,5 % antioks. + 0,5 % OS-20 +2,2 % H ₂ O +0,1 % Fe	RA+OS+Fe
Rapsų al.+0,5% antioks.+0,5% OS-20 +2,53% H ₂ O +0,08% Fe+0,02% FeCu	RA+OS+FeCu
Rapsų aliejus + 0,5 % antioks. + 0,5 % GLY G2L	RA+GLY
Rapsų aliejus + 0,5 % antioks. + 0,5 % GLY G2L +2,2% H ₂ O + 0,1 % Fe	RA+GLY +Fe
Rapsų al+0,5% antioks.+0,5% GLYG2L+2,53% H ₂ O+0,08% Fe+0,02% FeCu	RA+GLY+FeCu

Analizuojant gautus rezultatus (4.4.8 pav.) nustatyta, kad tepant OS ir ENB modifikuota SAE alyva rutulių vidutinių nudilimo pėdsakų skersmenys sumažėjo atitinkamai 26 % ir 13,5 %. Tačiau tiriant FVE modifikuotą SAE alyvą nustatyta, kad vidutinis rutulių nudilimo pėdsakų skersmuo padidėjo 10 % lyginant su gautu rezultatu grynoje SAE alyvoje. Modifikavus SAE alyvą

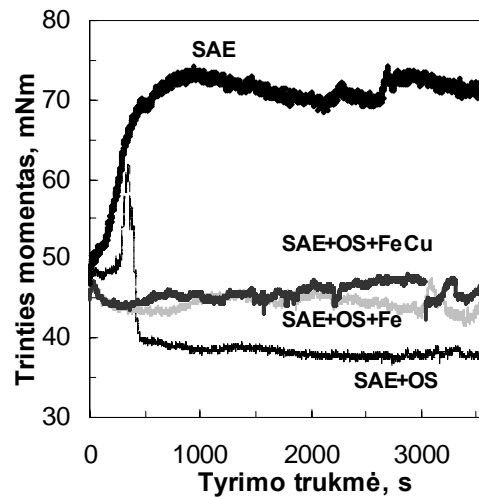
FVE/ENB/OS+Fe priedais dilimo slopinimo savybės pagerėjo atitinkamai 35 %, 40 % ir 50 %. Be to, atlikus 20 % esančių Fe dalelių modifikavimą variu SAE alyvoje su FVE, ENB ir OS emulsikliais, gautos tepamosios sistemos pasižymėjo dar efektyvesnėmis dilimo mažinimo savybėmis atitinkamai 40 %, 47 % ir 51 %. Iš gautų duomenų galima spręsti, kad visais atvejais tepant FVE, FVE+Fe bei FVE+Fe@Cu modifikuota SAE alyva dilimo slopinimo savybės susijusios labiau su Fe ir Fe@Cu dalelėmis, nei su FVE paviršinio aktyvumo medžiaga. Tuo tarpu tepant OS/ENB, OS/ENB+Fe bei OS/ENB+Fe@Cu modifikuota SAE alyva dilimo slopinimas siejamas su kompleksiniu apsauginio poveikio veikimu – PAM+Fe/Fe@Cu. Manoma, kad sąveikaujančių rutulių paviršiuje suformuojamas apsauginis ribinis sluoksnis, sudarytas iš PAM arba PAM+Fe/Fe@Cu. Taip pat matyti, kad suspensijos su didesnio dydžio Fe dalelėmis efektyviau apsaugo nuo dilimo. Be to, būtina paminėti, kad esantis nedidelis vandens kiekis tepimo alyvose nepablogino tepamųjų savybių (4.4.8 pav.).



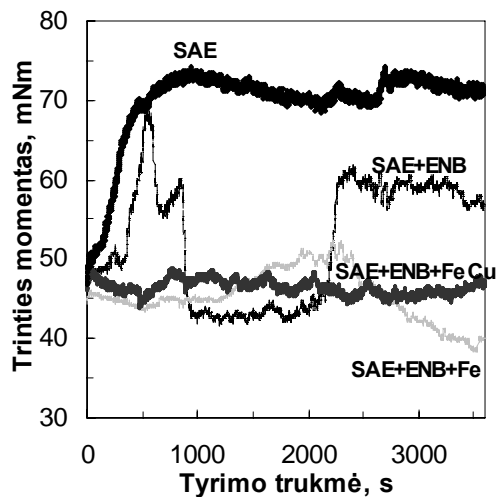
4.4.8 pav. Vidutinis nudilimo pėdsakų skersmuo tepant gryna ir modifikuota PAM, PAM+Fe ir PAM+Fe@Cu rapsų ir SAE 10 mineraline alyva.



a



b



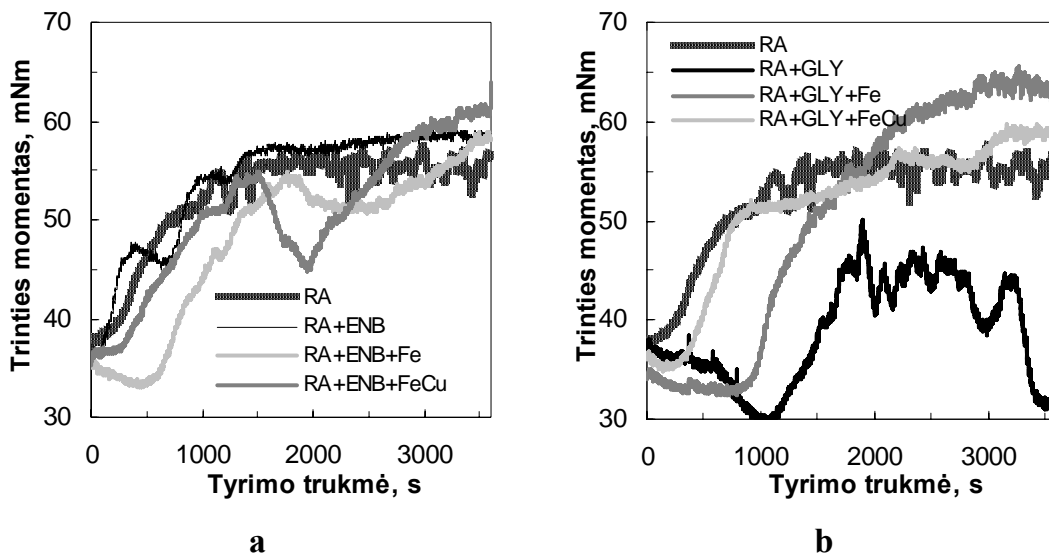
c

4.4.9 pav. Trinties momento kitimas tepant gryna ir modifikuota PAM, PAM+Fe ir PAM+Fe@Cu priedais SAE 10 mineraline alyva.

Nagrinėjant tiriamųjų tepamųjų medžiagų SAE alyvos pagrindu trinties momentą nustatyta, kad ne visos tepamosios sistemos vienodai sumažina trinties momentą, tačiau visais atvejais suspensijos su Fe ir Fe@Cu nanodalelėmis stabilizuoja trinties momentą (4.4.9 pav.). Tepant gryna SAE alyva trinties momento dydis pasiekia maždaug 70–73 mNm. Geriausiai mažina trinties momentą SAE+OS ir SAE+FVE+Fe@Cu tepamosios sistemos (4.4.9 a ir b pav.). Modifikuotos SAE+OS alyvos atveju trinties momentas kinta 40 ± 4 mNm, kai tepant SAE+FVE+Fe@Cu – 41 ± 3 mNm, o tepant SAE+OS/ENB+Fe/Fe@Cu suspensijomis trinties momentas padidėjo nežymiai ir kinta $44\text{--}46 \pm 3$ mNm riboje. Tuo tarpu nagrinėjant tepamąją SAE+FVE sistemą matyti, kad ji ne tik neapsaugo nuo nudilimo, bet taip pat pasižymi

silpnu trinties momento slopinimo efektu (4.4.9 a pav.). Be to, didžiausią trinties momento kitimą skatina ENB priedo naudojimas (4.4.9 c pav.).

Tiriant tepimo sistemas rapsų aliejaus pagrindu gauta, kad skirtingų RA+ENB/GLY+Fe/Fe@Cu derinių panaudojimas turi nevienodą įtaką dilimo ir trinties momento slopinimui. Tyrimai parodė, kad modifikuotas ENB+Fe priedu rapsų aliejus geriausiai, maždaug iki 24 %, sumažino sąveikaujančių rutulių paviršių dilimą, nei tepant grynu rapsų aliejumi (4.4.8 pav.). Tuo tarpu tepant trinties porą RA+ENB sistema nustatyta, kad besitrinančių paviršių dilimas padidėjo 11 % lyginant su grynu rapsų aliejaus rezultatu. Blogiausiu dilimo slopinimo savybėmis pasižymėjo RA+GLY+Fe suspensija. Šios tepamosios RA+GLY+Fe suspensijos atveju vidutinis nudilimo pėdsakų skersmuo padidėjo 19 %. Tačiau atlikus 20 % esančių Fe dalelių modifikavimą variu RA+GLY suspensijoje vidutinis nudilimo pėdsakų skersmens dydis sumažėjo iki 9 %, lyginant su gautais trynimo rezultatais RA+GLY+Fe suspensijoje. Visais kitais atvejais gaunamas panašus, kintantis 8–13 % ribose, dilimo slopinimo poveikis.



4.4.10 pav. Trinties momento kitimas tepant grynu ir modifikuotu PAM, PAM + Fe ir PAM +Fe@Cu priedais rapsų aliejumi

Nagrinėjant RA, RA+/ENB, RA+ENB+Fe/Fe@Cu trinties momento kitimą gauta, kad trinties momento kitimo tendencija visuose atvejuose yra

maždaug panaši (4.4.10 a pav.). Trinties momentas tyrimo pradžioje didėja, o praėjus maždaug 20 min. stabilizuojasi ir, pasiekus stabilią kitimo būseną, kinta 50–60 mNm riboje, priklausomai nuo tirtos tepimo sistemos sudėties. Matyti, kad tepimas minėtomis medžiagomis lyginant su gryna RA nesumažina sąveikaujančių paviršių trinties. Reikia pabrėžti, kad efektyvus dilimo slopinimo ne visais atvejais atitinka mažesnį trinties koeficientą.

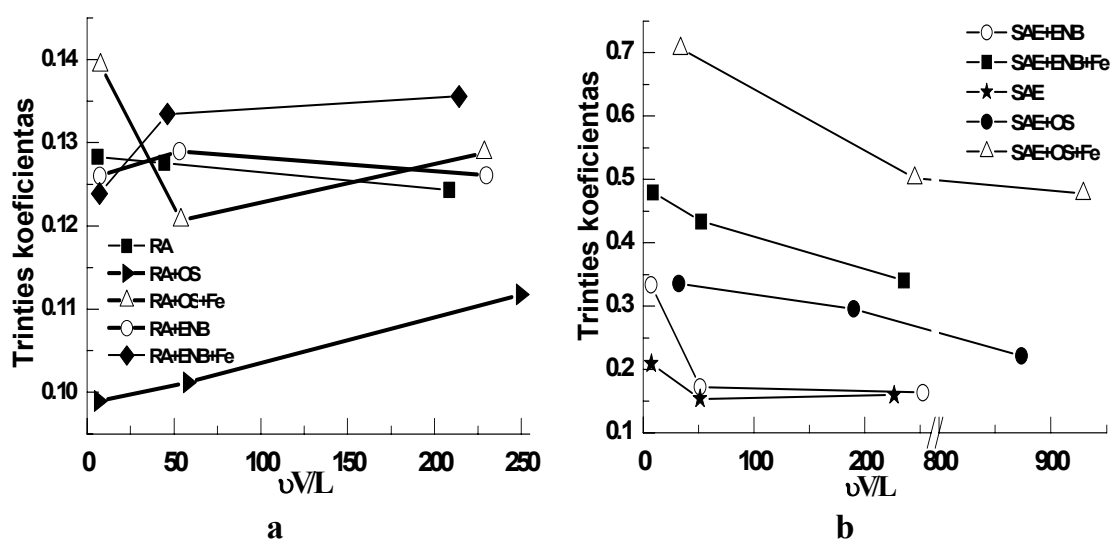
Tepant GLY+Fe@Cu modifikuotu rapsų aliejumi gaunamas panašus trinties momento kitimas lyginant su rezultatu, gautu gryname rapsų aliejuje. Mažiausios trinties momento reikšmės gautos tepant RA+GLY lyginant su visais aptartais tepamųjų medžiagų rapsų aliejaus pagrindu rezultatais. Tačiau šiuo atveju trinties momento kitimas yra gana netikėtas. Tyrimo pradžioje trinties momento dydis nežymiai sumažėjo nuo 37 iki 30 mNm. Praėjus 20 min. trinties momentas staiga padidėjo nuo 30 iki 45 mNm. Beveik iki pačios trynimo pabaigos vyksta trinties momento svyravimai 40–48 mNm ribose, tačiau tyrimo pabaigoje pastebimas sumažėjimas iki 32 mNm. Toks netolygus trinties momento kitimas gali būti paaiškintas skirtingo tepamojo apsauginio sluoksnio susiformavimu trynimo metu. Tuo tarpu, modifikuota RA+GLY+Fe suspensija trinties koeficiento mažinimo poveikiu nepasižymėjo.

4.4.3. Geležies dalelių įtaka alyvų tepimo savybėms esant mažoms apkrovoms

Daugelis autorių jau parodė šiuolaikinių mezo–tribomatuoklių naudą trinties, besitrinančių paviršių nudilimo ir paviršinių reiškinių, t. y. dangos sukibimo, tepimo mechanizmų, paviršiaus šiurkštumo ir medžiagų sąveikos įtaką, tyrimuose [224, 242].

Šiame darbe buvo atlikti tribologiniai tyrimai esant mažai kontaktinei apkrovai ir mažam slydimo greičiui (3.4 lentelė). Buvo atliktas gryną rapsų ir SAE mineralinės alyvų, modifikuotų ENB/OS ir ENB/OS+Fe trinties koeficientų įvertinimas ir atrinktos perspektyviausios sukurtos tepamosios medžiagų sistemos su geriausiomis tribologinėmis savybėmis, kurios gali būti naudojamos ten, kur yra mažos apkrovos.

Sukurtų rapsų aliejaus ir SAE mineralinės alyvos pagrindu tepamųjų medžiagų sistemų žymėjimai pateikti 4.4.1 lentelėje, sintetintų alyvos terpėje ir naudotų tribotyrimuose Fe dalelių dydžiai – 4.1.14 ir 4.1.15 paveiksluose. Tiriamųjų suspensijų kinematinės klamos matavimo rezultatai pavaizduoti 4.4.1 pav. ir aptarti 4.4.1 skyriuje. Nustatyti vidutiniai trinties koeficientai ir jų priklausomybės nuo Sommerfeldo skaičiaus $S=vV/L$ [243, 244] (t. y. slenkamojo judėjimo greičio V , apkrovos L ir tiriamųjų alyvų ir jų suspensijų klamos ν santykis) pavaizduotos 4.4.11 paveiksle.



4.4.11 pav. Vidutiniai trinties koeficientai ir jų priklausomybės nuo Sommerfeld'o skaičiaus sistemose (a) rapsų aliejaus (RA) ir (b) SAE 10 mineralinės alyvos pagrindu, panaudojant paviršinio aktyvumo medžiagas OS-20 ir ENB 90R4. Santykinė standartinė paklaida $\leq 7,2\%$.

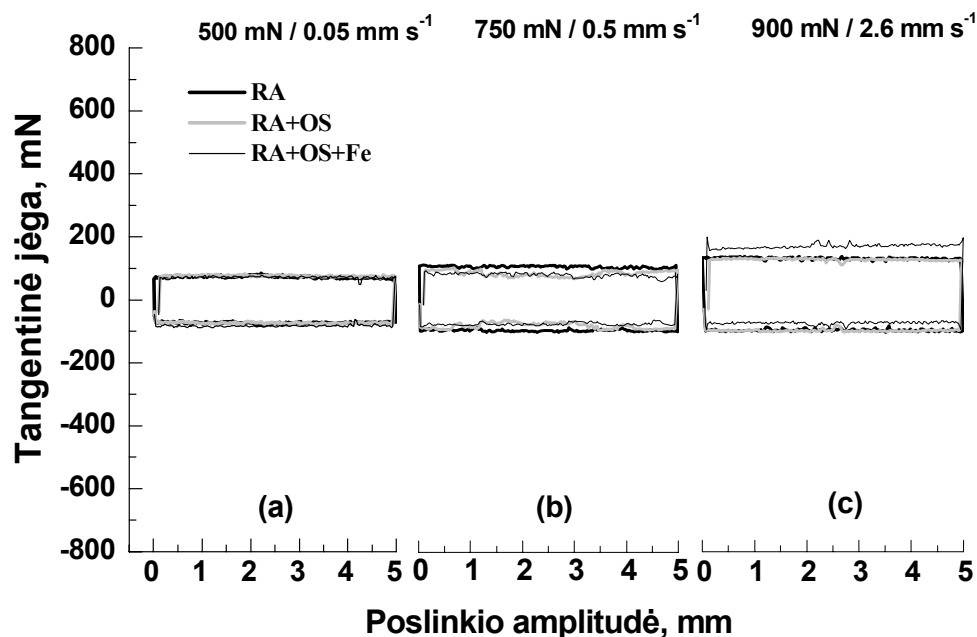
Nemodifikuoto rapsų aliejaus atveju trinties koeficientas priklausomai nuo slenkamojo judėjimo greičio ir naudojamos apkrovos kinta 0,124-0,128 intervale (4.4.11 a pav.). Fe dalelių buvimas rapsų aliejaus suspensijoje su ENB padidina trinties koeficientą, bet neženkliai: 0,124 – esant mažai vV/L reikšmei ir padidėja iki 0,136 atitinkamai padidėjus Sommerfeldo skaičiui vV/L . Panašūs trinties koeficientai nustatyti RA+OS+Fe suspensijoje. Nustatyti trinties koeficientai kinta 0,121–0,139 intervale, tuo tarpu RA+OS emulsijoje trinties koeficientai svyruoja 0,099–0,112 ribose. Kaip matyti iš gautų rezultatų, Fe dalelių

buvimas alyvose neturi esminės įtakos alyvų tepimo savybėms ir trinties koeficientams esant mažoms apkrovoms. Matyt, tai susiję su tuo, kad esant rapsų aliejui Fe dalelės lengvai išstumiamos iš trinties poros. Tačiau OS paviršinio aktyvumo medžiagos pridėjimas į rapsų aliejų žymiai pagerina tepimo aliejaus savybes lyginant su ENB pridėjimu į aliejų. Toks reiškinys gali būti paaiškinamas skirtingu PAM poveikiu tepamojo sluoksnio suformavimui.

Mineralinės alyvos atveju su PAM arba su PAM ir Fe dalelėmis gauta žymiai didesnė trintis lyginant su gryna SAE alyva (4.4.11 b pav.). Pavyzdžiui, kai mineralinės alyvos suspensijose yra geležies dalelių, trinties koeficientas viršija 0,35, kai grynai SAE atveju trinties koeficientai kinta 0,14–0,21 intervale priklausomai nuo dydžio $v/V/L$. Reikia pažymėti, kad buvo nustatytos neįprastai didelės SAE+OS+Fe ir SAE+OS tepamųjų medžiagų klampos (4.4.1 pav.), bet tik tepant SAE+OS+Fe suspensija buvo gauti dideli trinties koeficientai. Tokie rezultatai rodo, kad mineralinės alyvos modifikavimas Fe dalelėmis bei PAM nepagerina alyvos tribologinių savybių esant mažoms apkrovoms.

Geležies dalelių įtaka rapsų aliejaus ir mineralinės alyvos suspensijų tribologinėms savybėms gali būti paaiškinta nagrinėjant trinties kilpas, gautas slenkamojo grįžtamojo judėjimo tribologiniame bandyme. Tangentinės (trinties) jėgos svyravimų priežastimi gali būti skirtingų veiksnių poveikis, pavyzdžiui, „trečiojo kūno“ atsiradimas, substrato ir tiriamos tepamosios medžiagos sąveika ir topografinis efektas [224].

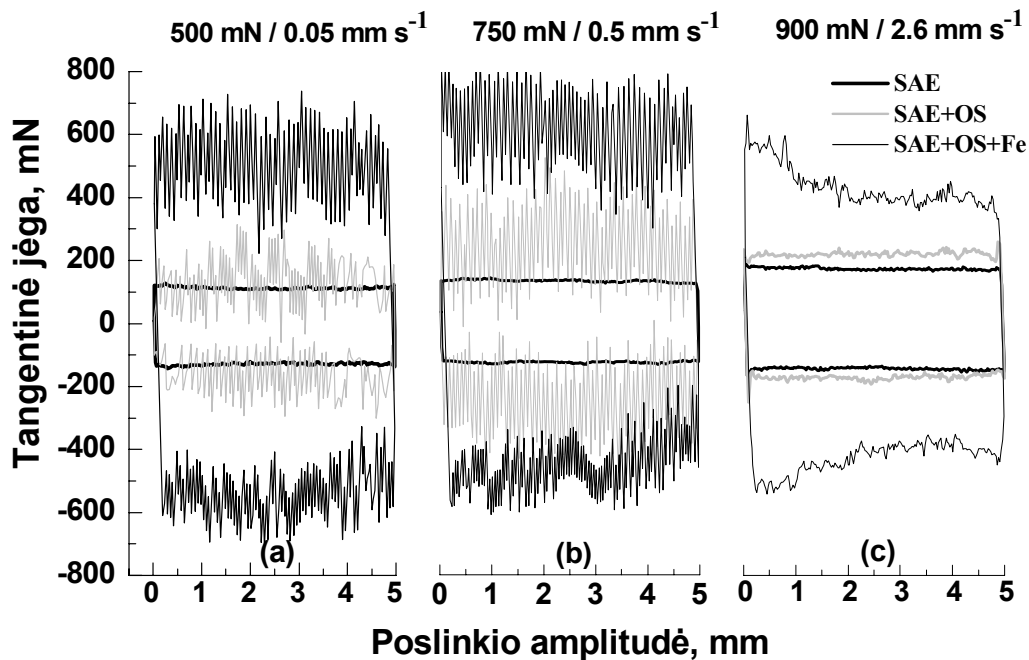
Remiantis ankstesniais duomenimis, pateiktais 4.4.11 pav., Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalais (4.1.14 ir 4.1.15 pav.), buvo pasirinktos rapsų ir mineralinės alyvų suspensijos su OS priedu trinties kilpų nagrinėjimui, nes abiejose suspensijose gautos sintetintos Fe dalelės yra panašaus dydžio. Trinties kilpos, nustatytos tepant grynai ir modifikuotomis mineraline alyva ir rapsų aliejumi, pavaizduotos 4.4.12 ir 4.4.13 pav.



4.4.12 pav. Trinties kilpos gautos: gryname rapsų aliejuje (RA), modifikuotame RA+OS ir RA+OS+Fe. Tribologinio bandymo sąlygos nurodytos virš atitinkančios trinties kilpos.

Kaip matyti iš gautų trinties kilpų, nėra pastebimo skirtumo tarp trinties jėgos fluktuacijų tepant rapsų aliejumi ir rapsų aliejumi+OS su ir be geležies dalelių. Esant tam tikroms tribologinio bandymo sąlygoms trinties kilpos, kurių integravimu gautas plotas yra lygus slenkamojo judėjimo ciklo metu išsklaidytai energijai, yra panašios. Tai galima paaiškinti: (1) Fe dalelės, padengtos rapsų aliejaus sluoksniu, atlieka trečiojo kūno vaidmenį tarp dviejų kontaktuojančių judančių paviršių ir tuomet pasireiškia taip vadinamasis riedėjimo efektas be reikšmingų dilimo ir trinties nuostolių arba (2) suformuotas sluoksnis iš Fe dalelių ir adsorbuoto OS priedo ant besitrinančių paviršių veiksmingai sumažina trintį. Tikslī priežastis tokio trinties jėgų svyravimo pobūdžio turi būti išnagrinėjama detaliau.

Trinties kilpos užrašytos tepant gryna SAE, modifikuotomis SAE+OS ir SAE+OS+Fe parodytos 4.4.13 paveiksle.



4.4.13 pav. Trinties kilpos gautos tepant: gryna mineraline alyva SAE, modifikuotomis SAE+OS ir SAE+OS+Fe. Tribologinio bandymo sąlygos nurodytos virš atitinkančios trinties kilpos.

Pastebėta, kad trinties kilpose, nustatytose SAE+OS+Fe ir SAE+OS tepamosiose sistemose, užfiksuotos stipresnės trinties jėgos fluktuacijos, nei grynoje mineralinėje alyvoje (4.4.13 pav.). Modifikuotos mineralinės alyvos SAE+OS trinties kilpose atsiradęs "triukšmas" panašus į šuolišką netolygų slydimą trynimo metu (*stick-slip*). Tokios formos trinties kilpos buvo gautos ir modifikuotoje SAE+OS+Fe suspensijoje. Trinties kilpų vaizdo pakeitimas ir išsklaidytos energijos padidėjimas patvirtina Fe dalelių buvimą tribokontakte. Sunkiai paaiškinamas užregistruotos trinties kilpos pavidalas SAE+OS+Fe (4.4.13 c pav.). Šiuo atveju, esant 900 mN apkrovai ir 2,6 mm/s slenkamojo grįžtamojo judėjimo greičiui, tribologinio testo metu trinties jėgos svyravimų ir išsklaidytos energijos sumažėjimas gali būti susijęs su Fe dalelių išstūmimu iš tribokontakto zonos slenkamojo grįžtamojo judėjimo bandymo metu ir maža tikimybė kitų Fe dalelių atsiradimas dilimo takelyje.

Neabejotina, kad toks mineralinės alyvos ir rapsų aliejaus suspensijų trinties kilpų skirtumas reikalauja tolesnių nuodugnų tyrimų, t.y. koku būdu

vyksta geležies dalelių pasiskirstymas abiejose suspensijose ir kokia cheminė/fizinė sąveika pasireiškia tarp paviršinio aktyvumo medžiagų ir aliejaus/alyvos.

Rezultatų apibendrinimas

Analizuojant sukurtas tepamąsias sistemas keturių rutulių metodu, susidaręs slėgis tribokontakte atitinka 2-3 GPa. Tokiomis sąlygomis tribokontakte rutuliai dyla, kinta jų matmenys ir vyksta jų deformacija. Tribologinio tyrimo pradžioje Fe dalelių dydis žymiai didesnis, nei tiriamų rutulių paviršiaus šiurkštumas, kuris neviršijo 25 nm. Trinant rutulius, paviršiaus šiurkštumas didėja ir tuomet prasideda apsauginis Fe ir Fe@Cu dalelių veikimas.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad dilimo mažinimo poveikis siejamas ne tik su Fe ar Fe@Cu dalelių buvimu, bet ir su visos sistemos sudėtimi - kompoziciniu deriniu (t.y. naudojama alyva + įeinančios paviršinio aktyvumo medžiagos + Fe/Fe@Cu). Fe ir Fe@Cu dalelių veiksmingas apsauginis poveikis tribokontakte trynimo metu, naudojant dideles apkrovas, gali būti paaiškintas tribocheminių produktų susidarymu. Taip pat būtina paminėti, kad didžiausias sukurtų tepamųjų sistemų trūkumas - vandens buvimas paruoštose suspensijose. Buvo manoma, kad esantis vanduo gali pabloginti aliejaus tepamąsias savybes, tačiau atlikti tyrimai neparodė reikšmingos įtakos trinčiai ir dilimui.

Vykdamas tribologinius sukurtų tepamųjų sistemų tyrimus mažos apkrovos sąlygomis (MUST metodu) nustatyta, kad modifikavimas Fe dalelėmis bei PAM nepagerina aliejaus/alyvos tribologinių savybių, nes Fe dalelės matyt, yra lengvai išstumiamos iš kontakto zonos.

IŠVADOS

1. Fe dalelės vandenyje ir atvirkštinėse micelėse (rapsų aliejaus ir SAE 10 mineralinės alyvos terpėse) buvo gaunamos Fe^{2+} redukuojant natrio borohidridu (NaBH_4) arba ličio trietilborohidridu (LiBET_3H) bei esant paviršinio aktyvumo medžiagoms (PAM). Visuose ištirtose terpėse gautos Fe dalelės yra polidispersiškos ir patenka į „sub–mikroninio“ dydžio intervalą. Mažiausios Fe dalelės (10–80 nm) gaunamos vandeninėje terpėje redukuojant LiBET_3H . Sintezę atliekant atvirkštinėse micelėse rapsų ir SAE 10 mineralinės alyvų pagrindais gaunamas panašus Fe dalelių dydžio pasiskirstymo intervalas yra 50–955 nm ir priklauso nuo PAM. Iš rentgeno difrakcijos spektro nustatyta, kad vandeninėje terpėje gaunami pakankamai gryni Fe milteliai, kurių dominuojanti tekstūra yra $\{110\}$.
2. Nulinio valentingumo geležies dalelių sintezės reakcijos redukuojant Fe(II) junginius NaBH_4 ir LiBET_3H savo prigimtimi yra elektrocheminės. Sintetintų vandenyje (su ir be paviršinio aktyvumo medžiagomis) Fe dalelių susidarymo greitis koreliuoja su atviros grandinės potencialo (AGP) vertėmis: kuo neigiamesnis AGP, tuo didesnis reakcijos greitis ir tuo didesnės Fe dalelės formuojasi. Todėl vandens arba alyvos fazėje redukuojant LiBET_3H gaunamų Fe dalelių dydis mažesnis, nei naudojant NaBH_4 . Tačiau ne visais atvejais lemiantys yra tik elektrocheminiai faktoriai. Fe dalelių dydis priklauso ir nuo to, kaip PAM veikia micelių susiliejimą: pagreitina ar sulėtina. Keičiant aliejų/alyvą ir PAM galima gauti priešingus rezultatus: mažesnės Fe dalelės buvo gautos redukuojant NaBH_4 , nei – LiBET_3H .
3. Buvo ištirtas Fe paviršiaus cementavimo variu procesas. Panaudotos PAM modifikavimo tirpaluose sumažina vario jonų redukcijos greitį ant geležies elektrodo paviršiaus, nes vykstant Cu jonų redukcijai kartu vyksta ir PAM adsorbcija ant geležies elektrodo. Fe paviršius pilnai neblokuojamas, ir cementacijos reakcija vyksta tol, kol tirpale yra Cu^{2+} jonų.
4. Fe dalelių korozijos greitis alyvose priklauso ne tik nuo pačių dalelių dydžio, bet ir nuo visos suspensijos sudėties. Tyrimų eigoje nepavyko nustatyti universalios PAM, gebančios pilnai apsaugoti Fe daleles nuo oksidacijos. Didžiausias atsparumas korozijai nustatytas SAE+ENB+Fe (Fe dalelių sintezei naudotas NaBH_4) ir SAE+FVE+Fe (Fe dalelių sintezei naudotas LiBET_3H) sistemose.
5. Atlikus tribologinius sukurtų tepamųjų sistemų tyrimus nustatyta, kad dilimo mažinimo poveikis siejamas ne tik su Fe ar Fe@Cu (modifikuotų variu) dalelių buvimu, bet ir su visos sistemos sudėtimi: naudojama alyva + įeinančiomis paviršinio aktyvumo medžiagomis + Fe/Fe@Cu).

Fe ir Fe@Cu dalelių veiksmingas apsauginis poveikis tribokontakte trynimo metu, naudojant dideles apkrovas, gali būti paašškintas tribocheminių produktų susidarymu bei patvaraus apsauginio sluoksnio susiformavimu. Esantis nedidelis vandens kiekis tepimo alyvose nepablogino tepamųjų savybių.

6. Esant didelėms apkrovoms trinties koeficientai tepant grynu rapsų aliejumi arba modifikuotu ENB+Fe yra mažesni, nei tepant bazine alyva su GMO priedu arba gryna bei modifikuota SAE 10 mineraline alyva. Šios mineralinės alyvos atveju efektyviausiai trinties koeficientą sumažina joje esantis OS priedas ir OS su Fe dalelėmis. Tepant modifikuotomis Fe dalelėmis rapsų ir SAE mineraline alyvomis gaunamas dilimo slopinimo efektas, nepriklausomai nuo naudojamos paviršinio aktyvumo medžiagos. Tačiau nustatyta, kad gryno bei modifikuoto rapsų aliejaus OS/ENB+Fe priedais poveikis dilimo greičiui yra ne toks ryškus, kaip tepant SAE 10 mineraline alyva su tais pačiais priedais. Matuojant trinties koeficientus mažos apkrovos sąlygomis nustatyta, kad Fe dalelių buvimas rapsų aliejaus sistemose neturi didelės įtakos trinties koeficientams, o SAE 10 mineralinės alyvos su PAM, o taip ir PAM+Fe priedų atvejais nustatytas reikšmingas trinties koeficientų padidėjimas.
7. Perspektyviausiomis tolesniam tobulinimui sistemomis galima laikyti SAE+FVE+Fe (gautos redukuojant LiBEt_3H) ir SAE+ENB+Fe (gautos redukuojant NaBH_4), kurios pasižymi geromis charakteristikomis, t. y. nedideliais sintetintų Fe dalelių dydžių pasiskirstymo intervalais, jų atsparumu korozijai ir optimaliomis tribologinėmis charakteristikomis.

CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson, *Progress in Materials Science* **51** (2006) 427.
2. R. E. Rosensweig, *Annual Review of Fluid Mechanics* **19** (1987) 437.
3. K. T. Wu, Y. D. Yao, C. R. C. Wang, P. F. Chen, E. T. Yeh, *Journal of Applied Physics* **85** (1999) 5959.
4. E. W. Wong, M. J. Bronikowski, M. E. Hoenk, et al., *Chemistry of Materials* **17** (2005) 237.
5. A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **26** (2005) 3995.
6. Y. W. Jun, Y. M. Huh, J. S. Choi, et al., *Journal of American Chemical Society* **127** (2005) 5732.
7. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 2161 .
8. F. Li, C. Vipulanandan, K. K. Mohanty, *Colloid Surface A* **223** (2003) 103.
9. W. X. Zhang, *Journal of Nanoparticle Research* **5** (2003) 323.
10. T. Hyeon, *Chemical Communication* (2003) 927.
11. D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Environmental Science & Technology* **35** (2001) 4922.
12. M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, Z. Xu, *Chemistry of Materials* **16** (2004) 1977.
13. S. Gunter, Wiley, Weinheim, (2004) pp. 444.
14. R. Hergt, S. Dutz, R. Muller and M. Zeisberger, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) S2919.
15. P. Berger, N. B. Adelman, K. J. Beckman, et al., *Journal of Chemical Education* **76** (1999) 943.
16. B. Bhushan, John Wiley and Sons, (2002).
17. LST ISO 1998-1+AC:2005. Naftos pramonė. Terminija. 1 dalis. Žaliavos ir produktai.
18. W. Castro, D. E. Weller, K. Cheenkachorn, J. M. Perez, *Tribology International* **38** (2005) 321.
19. G. W. Stachowiak and A. W. Batchelor, Butterworth-Heinemann, Boston, (2005) pp. 801.
20. V. Kasulaitis, T. Klevas, N. Piliponienė ir kt. Judex, Kaunas (2008) pp. 239.
21. A. H. Battez, R. Gonzalez, J. L. Viesca, et al., *Wear* **265** (2008) 422.
22. Q. J. Xue, W. M. Liu, Z. J. Zhang, *Wear* **213** (1997) 29.
23. Z. S. Hu, J. X. Dong, G. X. Chen, *Tribology International* **31** (1998) 355.
24. A. H. Battez, J. E. Fernandez Rico, A. N. Arias, et al., *Wear* **261** (2006) 256.
25. Z. F. Zhang, W. M. Liu, Q. J. Xue, *Wear* **215** (1998) 40.
26. J. F. Zhou, Z. S. Wu, Z. J. Zhang, W. M. Liu, H. X. Dang, *Wear* **249** (2001) 333.
27. C. X. Gu, Q. Z. Li, Z. M. Gu, G. Y. Zhu, *Journal of the Rare Earth* **26** (2008) 163.
28. J. F. Zhou, Z. S. Wu, Z. J. Zhang, W. M. Liu, Q. J. Xue, *Tribology Letters* **8** (2000) 213.
29. L. Sun, Z. J. Zhang, Z. S. Wu, H. X. Dang, *Material Science Engineering* **379** (2004) 378.
30. S. Q. Qiu, Z. Zhou, J. X. Dong, G. X. Chen, *Journal of Tribology* **123** (2001) 441.
31. H. L. Yu, Y. Xu, et al., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **18** (2008) 613.
32. Z. S. Hu, J. X. Dong, G. X. Chen, J. Z. He, *Wear* **243** (2000) 43.
33. Z. S. Hu, J. X. Dong, *Wear* **216** (1998) 87.
34. J. X. Dong, Z. S. Hu, *Tribology International* **131** (1998) 92.
35. S. Chen, W. M. Liu, *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 153.
36. S. Chen, W. M. Liu, L. G. Yu, *Wear* **218** (1998) 137.

37. X. H. Kang, B. Wang, L. Zhu, H. Zhu, *Wear* **265** (2008) 150.
38. X. H. Li, Z. Cao, Z. J. Zhang, H. X. Dang, *Applied Surface Science* **252** (2006) 7856.
39. F. Chinas-Castillo, H. A. Spikes, *Transaction of the ASME* **125** (2003) 552.
40. J. Zhou, J. Yang, Z. Zhang, W. Liu, Q. Xue, *Materials Research Bulletin* **34** (1999) 1361.
41. L. Rapoport, Y. Feldman, M. Homyonfer, H. Cohen, J. Sloan, J.L. Hutchison, *Wear* **225** (1999) 975.
42. L. Rapoport, M. Lvovsky, I. Lapsker, Y. Volovik, Y. Feldman, R. Tenne, *Wear* **249** (2001) 150.
43. L. Rapoport, V. Leshchinsky, I. Lapsker, Y. Volovik, et al., *Wear* **255** (2003) 785.
44. L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky, I. Lapsker, Y. Volovik, et al., *Wear* **255** (2003) 794.
45. D. N. Garkunov, Moscow (2001) [in Russian].
46. X. Tao, Z. Jiazheng, X. Kang, *Journal of Physics D* **29** (1996) 2932.
47. W. Liu, S. Chen, *Wear* **238** (2000) 120.
48. S. Chen, W. Liu, *Materials Chemistry and Physics* **98** (2006) 183.
49. Z. S. Hu, J. X. Dong, *Wear* **216** (1998) 92.
50. Z. F. Zhang, W. M. Liu, Q. J. Xue, *Wear* **248** (2001) 48.
51. J. Padgurskas, R. Rukuiza, R. Kreivatis, et al., *Proceeding of the International Conference BALTTTRIB'2009* (2009) 69.
52. J. Padgurskas, R. Rukuiza, R. Kreivatis, S. J. Asadauskas, D. Brazinskiene, *Tribology* **3** (2009) 97.
53. K. H. Oh, C. Rambaut, H. Jaffrezic, S. Fayeulle, *Science and Technology Applications* **275** (1995) 263.
54. M. Lerner, F. Tepper, S. Tarasov, A. Kolubaev, S. Belyaev, *Wear* **252** (2002) 63.
55. Y. B. Zhao, Z. J. Zhang, H. X. Dang, *Materials Science Engineering A* **359** (2003) 405.
56. Y. J. Gao, G. X. Chen, Y. Oli, Z. J. Zhang, Q. J. Xue, *Wear* **252** (2002) 454.
57. Y. Y. Wu, W. C. Tsui, T. C. Liu, *Wear* **262** (2007) 819.
58. S. Radice, S. Mischler, *Wear* **261** (2006) 1032.
59. H. D. Huang, J. P. Tu, L. P. Gan, C. Z. Li, *Wear* **261** (2006) 140.
60. L. Joly-Pottuz, N. Matsumoto, H. Kinoshita, et al., *Tribology International* **41** (2008) 69.
61. Q. Sunqing, D. Junxiu, C. Guoxu, *Wear* **230** (1999) 35.
62. V. Jankauskas, S. Belyaev, *MECHANIKA* **3** (2010) 45.
63. G. V. Stachowiak, A. W. Batchelor, Elsevier (2006) pp. 832
64. J. S. Zabinski, J. Corneille, S. V. Prasad, et al., *Journal of Materials Science* **32** (1997) 5313.
65. X. Zhang, C. Sun and N. J. Fang, *Nanoparticle Research* **6** (2004) 125.
66. D. W. Elliott, H.-L. Lien and W. Zhang in G. E. Fryxell, G. Cao (ED.), Imperial College Press, London (2007) pp. 507.
67. D. B. Vance, *Pollution Engineering* **37**, (2005) 16.
68. S. S. Suthersan, D. Vance, P. Palmer and U. S. Patent, *Application* **890**, 066 (2005).
69. A. V. Valiulis, Vilnius (2005).
70. S. Ozcan, B. Kaynar, Can M. Mutlu, T. Firat, *Materials Science and Engineering B* **121** (2005) 278.
71. G. F. Goya, *Solid State Communications* **130** (2004) 783.
72. A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov, and V. A. Barinov, *Phys. Metal. Metallorg.* **52** (1981), pp. 50

73. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, J. O. Scarbrough, *Applied Physical Letters* **43** (1983) 1017.
74. C. Suryanarayana, C. Koch, *Hyperfine Interactions* **130** (2000) 5.
75. R. Schaeffer, Industrial laser micromachining, ICALEO 2004, Oct. 4-7, 2004 San Francisco, USA.
76. A. Kabashin, M. Meuner, *Journal of Applied Physics* **94** (2003) 7941.
77. J. Lee, T. Isobe, M. Senna, *Colloids Surface A* **109** (1996) 121.
78. A. Bee, R. Massart, S. Neveu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **149** (1995) 6.
79. R. Patel, M. Brewster, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **5** (1991) 3.
80. C. Sipavicius, A. Zunda, R. Rukuiza, J. Padgurskas, V. Jankauskas, E. Cvicesvicius, *Proceedings of the International Conference BALTRIB'2011*, Kaunas, Lithuania (2011) 263.
81. C. Janzen and P. Roth, *Combustion and Flame* **125** (2001) 1150.
82. H. Hahn, *Nanostructured Materials* **9** (1997) 3.
83. M. L. Ostraat, J. W. De Blauwe, M. L. Green, L. D. Bell, H. A. Atwater R. C. Flagan, *Journal of Electrochemical Society* **148** (2001) G265.
84. K. Wegner, B. Walker, S. Tsantilis and S. E. Pratsinis, *Chemical Engineering Science* **57** (2002) 1753.
85. M. Chen, S. Yamamuro, D. Farrell, S. A. Majetich, *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 7551.
86. D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 11022.
87. D. L. Huber, E. L. Venturini, J. E. Martin, P. P. Provencio, R. J. Patel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **278** (2004) 311.
88. T. Hyeon, S. L. Su, J. Park, Y. Chung, B. N. Hyon, *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001) 12798.
89. X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature* **437** (2005) 121.
90. H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen, Y. Li, *Angewandte Chemie* **117** (2005) 2782
91. G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorganic Chemistry* **34** (1995) 28.
92. S. K. Lim, K. J. Chung, Y.-H. Kim, C. K. Kim, C. S. Yoon, *Journal of Colloid and Interface Science* **273** (2004) 517.
93. S. Linderoth, *Hyperfine Interactions* **68** (1991) 107.
94. C. T. Seip, C. J. O'Connor, *Nanostructured Materials* **12** (1999) 183.
95. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993) 8706.
96. X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **120** (1998) 5343.
97. S. O'Brien, L. Brus, C. B. Murray, *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001) 12085.
98. J. Park, K. An. Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, et.al., *Nature Materials* **3** (2004) 891.
99. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 273.
100. F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, S. P. O'Brien, *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 583.

101. J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **121** (1999) 11595.
102. F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **303** (2004) 821.
103. K. Butter, A. P. Philipse, G. J. Vroege, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252** (2002) 1.
104. D. W. Matson, J. C. Linehan, J. G. Darab, M. R. Buehler, M. R. Phelps and G. G. Neuenschwander in W. R. Moser (ED.) Academic Press, New York, (1996) 259.
105. T. Dwars, E. Paetzold and G. Oehme, *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005) 7174.
106. T. Ishikawa, S. Kataoka, K. Kandori, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 2693.
107. T. Ishikawa, T. Takeda, K. Kandori, *Journal of Materials Science* **27** (1992) 4531.
108. K. Kandori, Y. Kawashima, T. Ishikawa, *Journal of Colloid and Interface Science* **152** (1992) 284.
109. A. L. Willis, N. J. Turro, S. O'Brien, *Chemical Materials* **17** (2005) 5970.
110. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chemical Review* **104** (2004) 3893.
111. N. Xiaomin, S. Xiaobo, Z. Huagui, Z. Dongen, Y. Dandan, Z. Qingbiao, *Journal of Crystal Growth* **275** (2005) 548.
112. C. Yang, J. Xing, Y. Guan, J. Liu, H. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* **385** (2004) 283.
113. S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray and B. D. Terris, *The Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 5419.
114. B.-Y. Yoo, S.C. Hernandez, B. Koo, Y. Rheem, N. V. Myung, *Water Science & Technology* **55** (2007) 149.
115. S. J. Shin, Y. H. Kim, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. J. Kim, Y. S. Kang, *Current Applied Physics* **7** (2007) 404.
116. H.-L. Lien and W.-X. Zhang, *Journal of Environmental Engineering* **125** (1999) 1042.
117. K.-Ch. Huang, and Sh. H. Ehrman, *Langmuir* **23** (2007) 1419.
118. R. Glazier, R. Venkatakrishnan, F. Gheorghiu and W.-X. Zhang, *Civil Engineering* **73** (2003) 64.
119. E. Lefterova, I. Dragieva, V. Tchanev, D. Mehandjiev, and M. Mikhov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140-144 (1995) 457.
120. L. Yiping, G. C. Hadjipanayis, and C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **79** (1989) 321.
121. D. S. Xue, F. S. Li, and R. J. Zhou, *Journal of Material Science Letters* **9** (1990) 506.
122. B. H. Liu, Zh. P. Li, S. Suda, *Journal of Alloys and Compounds* **415** (2006) 288.
123. E. A. Sterling, J. Stolk, L. Hafford, and M. Gross, *Metallurgical and Materials Transactions A* **40** (2009) 1701.
124. S. Sun, C. B. Murray, *Journal of Applied Physics* **85** (1999) 4325.
125. Zh. Guo, L. L. Henry, E. J. Podlaha, *ECS Transactions* **3** (2007) 337.
126. C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Bentley, C. R. Kagan, *IBM Journal of Research and Development* **45** (2001) 47.
127. S. Stoeva, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, I. Dragieva, *Journal of the American Chemical Society* **124** (2002) 2305.

128. D. Langevin, *Annual Review of Physical Chemistry* **43** (1992) 369.
129. B. K. Paul, S. P. Moulik, *Current Science* **80** (2001) 990.
130. M. P. Pileni, *Langmuir* **13** (1997) 3266.
131. J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. K. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, *Journal of Applied Physics* **76** (1994) 6316.
132. C. Petit, A. Taleb, M. P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 1805.
133. H. Cesiulis, Vilnius (2008).
134. I. Capek, *Advances in Colloid and Interface Science* **110** (2004) 49.
135. C. Petit, M. P. Pileni, *Applied Surface Sciences* **162-163** (2000) 519.
136. E. E. Carpenter, C. T. Seip, C. J. O'Connor, *Journal of Applied Physics* **85** (1999) 5184.
137. K. Woo, H. J. Lee, J.-P. Ahn, Y. S. Park, *Advanced Materials* **15** (2003) 1761.
138. W. Tan, S. Santra, P. Zhang, R. Tapeç, J. Dobson, US Patent 6548 264 (2003).
139. C. Liu, A. J. Rondinone and Z. J. Zhang, *Pure and Applied Chemistry* **72** (2000) 37.
140. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone and Z. J. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **122** (2000) 6263.
141. C. Liu, B. S. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 37.
142. L. E. Euliss, S. G. Grancharov, S. O'Brien, T. J. Deming, G. D. Stucky, et al., *Nano Letters* **3** (2003) 1489.
143. X. Liu, Y. Guan, Z. Ma, H. Liu, *Langmuir* **20** (2004) 10278.
144. R. Hong, N. O. Fischer, T. Emrick, V. M. Rotello, *Chemical Materials* **17** (2005) 4617.
145. W. Wu, Q. He, Ch. Jiang, *Nanoscale Research Letters* **3** (2008) 397.
146. S. S. Papell, US Patent 3215572 (1965).
147. D. L. Peng, K. Sumiyama, T. Hihara, S. Yamamuro, T. J. Konno, *Physical Review B* **61** (2000) 3103.
148. H.-G. Boyen, G. Kastle, K. ZVrn, T. Herzog, F. Weigl, P. Ziemann, et al., *Advanced Functional Materials* **13** (2003) 359.
149. H. Bonnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldoefner, N. Palina, H. Modrow, *Inorganica Chimica Acta* **350** (2003) 617.
150. J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, G. F. Goya, M. Knobel and D. Zanchet, *IEEE Transactions Magnetics* **39** (2003) 2681.
151. L. T. Kuhn, A. Bojesan, L. Timmermann, M. M. Nielson and S. Morup, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002) 13551.
152. K. Somaskandan, T. Veres, M. Niewczas, B. Simard, *New Journal of Chemistry* **32** (2008) 201.
153. G. Zhang, Y. Liao, and I. Baker, *Material Science and Engineering: C Materials for Biological Applications* **30** (2010).
154. S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 10676.
155. T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na. *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001) 12798.
156. Y. Sahoo, A. Goodarzi, M. T. Swihart, et al., *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 3879.
157. R. Massart, *IEEE Transactions on Magnetics* **MAG-17** (1981) 247 .

158. K. Raj, R. Moskowitz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **85** (1990) 233.
159. M. De Cuyper, M. Joniau, *Langmuir* **7** (1991) 647.
160. D. Zins, V. Cabuil, R. Massart, *Journal of Molecular Liquids* **83** (1999) 217.
161. Z. P. Chen, Y. Zhang, S. Zhang, J. G. Xia, J. W. Liu, et al., *Colloidal Surfaces A* **316** (2008) 210.
162. L. Shen, P. E. Laibinis, T. A. Hatton, *Langmuir* **15** (1999) 447.
163. M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. Da Silva, M. C. F. L. Lara, *Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001) 1168.
164. A. K. Gupta, S. Wells, *IEEE Transactions Nanobioscience* **3** (2004) 3.
165. J. Zhang, S. Xu, E. Kumacheva, *Journal American Chemical Society* **126** (2004) 7908.
166. Y. Sun, X. Ding, Z. Zheng, X. Cheng, X. Hu, Y. Peng, *European Polymer Journal* **43** (2007) 762.
167. C.-B. Wang and W.-X. Zhang, *Environmental Science of Technology* **31** (1997) 2154.
168. H.-L. Lien and W.-X. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **191** (2001) 97.
169. A.-H. Lu, W.-C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemann, F. Schuth, *The Journal of the American Chemical Society Communications* **127** (2005) 7316.
170. Z. Wang, H. Guo, Y. Yu, N. He, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **302** (2006) 397.
171. N. S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Moehwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, *Nano Letters* **2** (2002) 621.
172. Q. Liu, Z. Xu, J. A. Finch, R. Egerton, *Chemistry of Materials* **10** (1998) 613.
173. M. Mandal, S. Kundu, S.K. Ghosh, S. Panigrahi, T.K. Sau, *Journal of Colloid Interface Science* **286** (2005) 187.
174. W. Wu, Q. He, H. Chen, J. Tang, L. Nie, *Nanotechnology* **18** (2007) 145609.
175. X. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. Gao, H. Yang, *Nano Letters* **3** (2003) 261.
176. Z. Wang, B. Shen, Z. Aihua, N. He, *Chemical Engineering Journal* **113** (2005) 27.
177. Y. Jun, J. Choi, J. Cheon, *Chemical Communications (Cambridge, England)* **1203** (2007) 1203.
178. Z. Liu, D. Zhang, S. Han, C. Li, *Journal of the American Society* **127** (2005) 12933.
179. R. H. R. Castro, P. Hidalgo, J. A. H. Coaquira, J. Bettin, D. Zanchet, D. Gouvea, *European Journal of Inorganic Chemistry* **11** (2005).
180. S. Decker, K. J. Klabunde, *Journal of the American Chemical Society* **118** (1996) 12465.
181. C. L. Carnes, K. J. Klabunde, *Chemistry of Materials* **14** (2002) 362.
182. R. Y. Hong, S. Z. Zhang, G. Q. Di, H. Z. Li, et al., *Materials Research Bulletin* **43** (2008) 3263.
183. M. M. Natile, A. Glisenti, *Chemistry of Materials* **15** (2003) 2502.
184. J. Cheon, J. Park, J. Choi, Y. Jun, S. Kim et al., *Proceedings of National Academy of Sciences of the USA* **103** (2006) 3023.
185. N. O. Nunez, P. Tartaj, M. P. Morales, P. Bonville, C. J. Serna, *Chemistry of Materials* **16** (2004) 529.
186. C. T. Chen, Y. C. Chen, *Analytical Chemistry* **77** (2008) 5921.
187. C.T. Chen, Y.C. Chen, *Journal of Biomedical Nanotechnology* **4** (2008) 73.
188. D. S. Wang, J. B. He, N. Rosenzweig, Z. Rosenzweig, *Nano Letters* **4** (2004) 409.

189. Y. Li, J. S. Wu, D. W. Qi, X. Q. Xu, C. H. Deng, P. Y. Yang et al., *Chemical Communications (Cambridge, England)* **564** (2008) 564.
190. W.J. Chen, P.J. Tsai, Y.C. Chen, *Small* **4** (2008) 485.
191. Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodriguez-Gonzalez, L.M. Liz-Marzan, *Journal of Physical Chemistry B* **107** (2003) 7420.
192. P. Ashtari, X. He, K. Wang, P. Gong, *Talanta* **67** (2005) 548.
193. D. Ma, J. Guan, F. Normandin, S. De'nomme'e, G. Enright, T. Veres et al., *Chemistry of Materials* **18** (2006) 2701.
194. D. K. Yi, S. T. Selvan, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, J. Y. Ying, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 4990.
195. D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, *Chemistry Materials* **15** (2003) 4343.
196. J.-I. Park, J. Cheon, *Journal of the American Chemistry Society* **123** (2001) 12798.
197. Z. Ban, Y. A. Barnakov, F. Li, V. O. Golub, C. J. O'Connor, *Journal of Material Chemistry* **15** (2005) 1244.
198. Y. Shon, G. B. Dawson, M. Porter, R.W. Murray, *Langmuir* **18** (2002) 3880.
199. J. Rivas, R. D. Sanchez, A. Fondado, C. Izco, A. J. Garcia-Bastida, J. Garcia-Otero, J. Mira, D. Baldomir, and et. al, *Journal of Applied Physics* **76** (1994) 6564.
200. E. E. Carpenter, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, *IEEE Transactions of Magnetism* **35** (1999) 3496.
201. Z. Lu, M. D. Prouty, Z. Guo, V. O. Golub, C. S. S. R. Kumar, Y. M. Lvov, *Langmuir* **21** (2005) 2042.
202. V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992) 5221.
203. Zh. Guo, Ch. S. S. R. Kumar, L. L. Henry, E. E. Doomes, J. Hormes and E. J. Podlaha, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (2005) D1-D5.
204. Zh. Guo, L. L. Henry, E. J. Podlaha, *ECS Transactions* **1** (2006) 63.
205. S. Behrens, H. Bönemann at al, *Zeitschrift für Physicalische Chemie* **220** (2006) 59.
206. C. H. Griffiths, M. P. Ohoro, T. W. Smith, *Journal of Applied Physics* **50** (1979) 7108.
207. K. S. Suslick, M. M. Fang, T. Hyeon, *The Journal of American Chemical Society* **118** (1996) 11960.
208. S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *The Journal of American Chemical Society* **122** (2000) 8581.
209. Zh. Guo, Ch. S. S. R. Kumar, L.L. Henry, J. Hormes, E. J. Podlaha, *The Electrochemical Society, Inc.* **264** (2004) 232 .
210. U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Advanced Materials* **19** (2007) 33.
211. R. D. Agrawal, M.L. Kapoor, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy* (1982) 106.
212. 179 United States Patent 3930847
213. Y. Li, Y. Liu, J. Tang, H. Lin, N. Yao et.al., *Journal of Chromatography A* **1172** (2007)57.
214. J. Musnickas, Technologija, Kaunas (2001).

215. H. F. Eicke, R. Kubik, R. Hasse, I. Zschokke in K. L. Mittal and B. Lindman (ED.) Plenum Press, New York (1984).
216. M. Zulauf and H.-F. Eicke, *Journal of Physical Chemistry* **83** (1979) 3266.
217. P. Ayyub, A. Maitra, D. O. Shah, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **89** (1993) 3585.
218. M. M. Stecker and G. B. Benedek, *Journal of Physical Chemistry* **88** (1984) 6519.
219. G. T. Dimitrova, Th. F. Tadros, P. F. Luckham and M. R. Kipps, *Langmuir* **12** (1996) 315.
220. M. A. Willard, L. K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin and V.G. Harris, *International Materials Reviews* **49** (2004) 125.
221. N. Duxin, O. Stephan, C. Petit, P. Bonville, C. Colliex, M. P. Pileni, *Chemistry of Materials* **9** (1997) 2096.
222. J. P. Wilcoxon and P. P. Provencio, *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 9809.
223. G. Biresaw, K. Mittal, Taylor and Francis Group, New York (2008).
224. S. Achanta; D. Drees; J.-P. Celis and M. Anderson, *Journal of ASTM International* **4** (2007) 1.
225. M. Z. Huq and J.-P. Celis, *Wear* **252** (2002) 375.
226. B. E. Warren, J. Bisce, *Journal of the American Ceramic Society* **21** (1938) 49.
227. X.-Q. Li, D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **31** (2006) 111.
228. A. Kotnarowski, *Solid State Phenomena* **147 - 149** (2009) 825.
229. P. L. Menzes, Kishore and S. V. Kailas, *Tribology Transactions* **52** (2009) 611.
230. D. N. Garkunov, Moscow, MAA Publishing house (2007).
231. D. Landolt, EPFL Press Lausanne (2007).
232. S. J. Asadauskas, J. Padgurskas, H. Cesiulis, I. Prosycevas, R. Kreivaitis and D. Brazinskiene, *Proceedings of the International Tribological Conference BALTRIB'2009* (2009) 89.
233. JCPDS card No. 00-004-0836.
234. JCPDS card No. 00-048-1548.
235. JCPDS card No. 00-34-0529
236. JCPDS card No. 00-025-0395.
237. H. Cesiulis, A. Budreika, *Physicochemical Mechanics of Materials* **8** (2010) 808.
238. Г. Шарло, Химия (1969).
239. W. Nowicki, G. Nowicka, *Canadian Journal of Chemistry* **75** (1997) 1163.
240. A. Einstein, *Journal of Physics* **19** (1906) 289.
241. S. S. Vojuckij, Москва, Химия (1976)
242. S. Achanta, T. Liskiewicz, D. Drees, J.-P. Celis, *Tribology International* **42** (2009) 1792.
243. D. Dowson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, (1992).
244. E. Ciulli, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (2001).

AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE SĄRAŠAS

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose, įtrauktuose į “ISI Web of Knowledge” duomenų bazę:

1. **T. Maliar**, J. Bozenko, H. Cesiulis, I. Prosycevas. Electrochemical Aspects of the Synthesis of Iron Particles, *Materials science* ISSN 1392-1320, **2012**, Vol. 18 (priimtas ir pasirašytas spaudai).
2. H. Cesiulis, **T. Maliar**, S. Asadauskas. Modification of Iron Particles with Copper for Their Subsequent Use in Tribosystems, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **2011**, Vol. 47, No. 3, pp. 225–231.
3. J. Padgurskas, R. Rukuiža, R. Kreivaitis, A. Kupčinskas, V. Jankauskas, H. Cesiulis, **T. Maliar**, I. Prosyčėvas. Tribological properties of mineral oils modified with metallic nano-particles. *Proceedings of the 5th International Scientific Conference BALTRIB'2009*, Kaunas, 19-21 November, **2009**, Kaunas, Lithuania, pp. 69-76. ISSN 1822-8801
4. **T. Maliar**, S. Achanta, H. Cesiulis, D. Drees. Effect of iron micro-/nano-particle additives on tribological behavior of lubricating oils. *Proceedings of the 5th International Scientific Conference BALTRIB'2009*, 19-21 November, **2009**, Kaunas, Lithuania, pp. 77-82. ISSN 1822-8801

Mokslinių konferencijų medžiaga:

1. **T. Maliar**, J. Boženko, H. Cesiulis, I. Prosyčėvas. *20th International Baltic Conference Materials Engineering 2011*, 27-28 October, **2011**, Kaunas, Lithuania.
2. J. Boženko, **T. Maliar**, H. Cesiulis, *Chemistry and Chemical Technology*, KTU, 27–28 April, **2011**, Kaunas, Lithuania.
3. J. Padgurskas, **T. Maliar**, R. Kreivaitis, A. Kupčinskas, H. Cesiulis, *5th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics and Symposium „Electrical Methods of Materials Treatment“* in memoriam of acad. Boris Lazarenko, 13-17 September, **2010**, Chisinau, Moldova.
4. D. Drees, **T. Maliar**, S. Achanta, H. Cesiulis, *Society of Tribologist & Lubrication Engineers 2010 Annual Meeting & Exhibition*, 16-20 May, **2010**, Las Vegas, USA.
5. J. Boženko, **T. Maliar**, H. Cesiulis. *The 15th Annual International Research Conference for Students and Young Researchers on Chemistry and Chemical Technology*, 07 May, **2010**, Vilnius, Lithuania.
6. **T. Maliar**, J. Boženko, H. Cesiulis, S. Asadauskas, I. Prosyčėvas. *Republican Conference „Materials Engineering“*, 20 November, **2009**, Kaunas, Lithuania.
7. **T. Maliar**, S. Achanta, H. Cesiulis, D. Drees. *5th International Conference BALTRIB'2009*, 19-21 November, **2009**, Kaunas, Lithuania.
8. **T. Maliar**, S. Asadauskas, H. Cesiulis. *The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova*, 26-28 May, **2009**, Chisinau, Moldova.
9. **T. Maliar**, S. Asadauskas, H. Cesiulis. *Inorganic Compounds Chemistry and Technology*, 22 April **2009**, Kaunas, Lithuania.

Curriculum vitae

Išsilavinimas

2011 m. – Doktorantūros studijos Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, Fizikinės chemijos katedra, Vilnius. Tezė: *"Geležies dalelių sintezė vandens ir alyvos terpėse ir jų taikymas tribosistemose"*.

2007 m. – Chemijos magistro laipsnis. Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, Vilnius. Tezė: *„Krūvio pernašos reakcijų mediatoriaus dodekavolframokobaltato (III) efektyvumo tyrimas“*.

2005 m. – Chemijos bakalauro laipsnis. Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, Vilnius. Tezė: *„Fosfomolibdeno rūgštimi modifikuoto elektrodo elektrocheminės savybės“*.

2001 m. – Visagino „Atgimimo“ gimnazija.

Darbo patirtis

2011/10/03–2012/02/06. *Vyresnioji specialistė* (0,5 etato) Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Fizikinės chemijos katedroje.

2010/09/01–2011/08/31 *Lektorė* (0,5 etato) Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Fizikinės chemijos katedroje.

2009/10/01–2010/08/31. *Asistentė* (0,5 etato) Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Fizikinės chemijos katedroje.

2009/02/04–2009/08/31. *Asistentė* (0,5 etato) Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Fizikinės chemijos katedroje.

2008/01/18–2009/02/01. *Inžinierė-chemikė* UAB "Vilniaus Ventos Puslaidininkių" mikroelektronikos cecho Chemijos bare.

Dalyvavimas projektuose

1. „Nanostruktūrizuotų darinių sintezės elektrocheminiai aspektai“, LMT projektas MIP-10574, 2010-2011.

2. „Funkcinių medžiagų ir įrenginių nusodinimas šablonuose“ Europinis projektas FP7-PEOPLE-2009-IRSES, IRSES-GA-2009-247659, 2010-2013.

3. „Magnetinių nanodalelių suspensijų tribosistemoms kūrimas ir tyrimas“, LMT aukštųjų technologijų projektas B-34/2008-2010.

Stażuotės

2011/05/11–2011/10/17. Chemijos inžinerijos katedra, Šiaurės rytų universitetas, JAV. „CoW ir CoWFe lydinių plonų dangų bei nanovielų nusodinimas“. FP7-PEOPLE-2009-IRSES, IRSES-GA-2009-247659.

2010/10/04–2010/12/04. Chemijos ir Medžiagų inžinerijos mokslinių tyrimų laboratorija, Ecole Centrale de Paris universitetas, Prancūzija. „Ti ir anoduotų TiO₂ pavyzdžių tribokorozinis tyrimas“. Prancūzijos vyriausybės EGIDE programa.

2009/07/01–2009/10/01. FALEX TRIBOLOGY NV, Belgija. „Geležies dalelių sintezė alyvų fazėse ir sukurtų suspensijų tribologinis tyrimas“. Erasmus mokimosi vizitų neakademinėse organizacijose programa.