

Прочность в этом случае заметно повышается, особенно при увеличении времени механоактивации (рис. 3; кривые 1а, 2а).

Таким образом, интенсивная механическая обработка природного гипса позволяет получить вяжущее неполной дегидратации на основе β -полугидрата, имеющее высокую прочность при затвердевании. Данная технология позволяет полностью исключить стадию термообработки гипсового сырья.

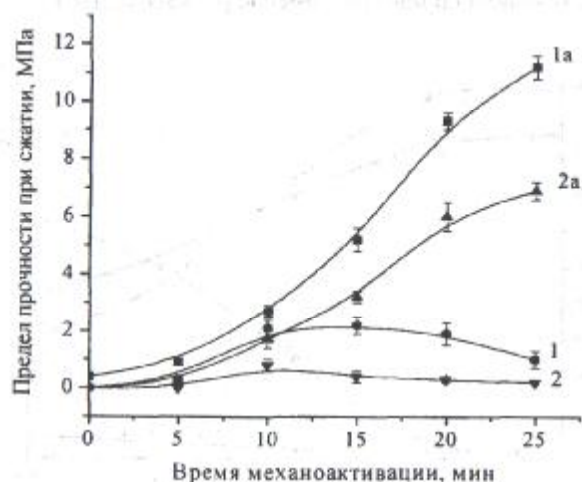


Рис. 3. Влияние длительности механоактивации на прочность образцов при сжатии (1, 1а) и изгибе (2, 2а), приготовленных из гипсового теста на воде (1, 2) и из гипсового теста с замедлителем схватывания 1а, 2а

Выводы. Исследовано изменение фазового состава природного гипса в ходе механоактивации в планетарной мельнице. Установлено, что порошок неполной дегидратации, получаемый без дополнительной тепловой обработки, содержит около 60 % β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и при введении замедлителя схватывания приобретает высокую прочность в процессе твердения.

Список литературы: 1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник / под ред. А.В.Ферронской. – М.: 2004. – 488 с. 2. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – К.: 1985. – 440 с. 3. Иванцукый В.В. Энергосберегающая технология гипсовых изделий из гипсосодержащих отходов промышленности / В.В. Иванцукый // Строит. матер. – 1991. – № 12. – С. 6 – 8. 4. Rimkevicius M. Mechaniskai aktyvinto ekstrakcino pusvandenio fosfogipso savybes / M.Rimkevicius, A.Kaminskas // J. Civ. Eng. And Manag. – 2003 – V. 9. – P. 49 – 54. 5. Юнусова С.С. Составляющие механической активации фосфогипса /

С.С. Юнусова, Е.Ю. Латыпова, И.В. Недосек // Сб. науч. тр. "Реактив-2002". – М. – 2002. – С. 178 – 181. 6. Юнусова С.С. Строительные смеси на основе активированного фосфогипса / С.С. Юнусова, Е.Ю. Латыпова, И.В. Недосек // Сб. науч. тр. "Реактив-2002". – М.: 2002. – С. 182 – 185. 7. Мецераков Ю.Г. Влияние режима обжига сырья на фазовый состав и свойства гипсовых вяжущих / Ю.Г. Мецераков, А.С. Григорьева // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1988. – Т. 31, № 4. – С. 88 – 91. 8. Патент № 2245855 Российская Федерация / Косенко Н.Ф., Курсанова А.А. Оpubл. 10.02.05, Бюл. № 4.

Поступила в редакцию 26.06.09

УДК 622.733

В.Ф. БОЙКО, докт. техн. наук; **Т.Б. ЕРШОВА**, канд. техн. наук,
Н.М. ВЛАСОВА, канд. техн. наук, **А.В. ЗАЙЦЕВ**, аспирант,
Н.Д. ПИНЕГИНА, аспирант, Институт материаловедения
ХИЦ ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия

КИНЕТИКА СЕДИМЕНТАЦИИ УЛЬТРА-НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Засобами колоїдної хімії, гранулометрії геоматеріалів та математичної статистики надано інтерпретацію процесу отримання нанопорошку оксиду алюмінію. Показано зміну дисперсності включень суспензії Al_2O_3 від часу. Розроблено математичне забезпечення контролю процесу седиментації.

Means of colloid chemistry, granulometry of geomaterials and mathematical statistics yield interpretation of reception process of aluminium oxide nanopowder. Change of dispersity of inclusions of aqueous suspension Al_2O_3 from time is shown. The software of the control of sedimentation process is developed.

Введение. В пирамиде химических элементов алюминий занимает третье место по содержанию в земной коре после кислорода и кремния, что и определяет его широкое использование. Оксид алюминия находит применение в производстве керамических инструментальных материалов [1, 2], используется при получении коагулянтов для очистки бытовых, промышленных вод [3] и т.д. Использование оксида алюминия ультра-нанометрового диапазона открывает новые возможности в плане создания материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Основные требования к методам получения таких порошков заключаются в возможности контроля и управления параметрами процесса, точном рас-

пределении частиц по размерам, воспроизводимом получении порошков контролируемой дисперсности. Известные методы получения ультрадисперсных порошков приводят к довольно широкому распределению частиц по размерам, что не позволяет использовать те преимущества, что дает наноструктурное состояние вещества [4].

Целью данной работы является исследование процессов получения тонкодисперсных порошков оксида алюминия методом седиментации и разработка критерия контроля управления дисперсностью порошка оксида алюминия.

Экспериментальная часть и обработка результатов. Порошок оксида алюминия марки х.ч., помещенный в цилиндр емкостью 0,5 л, заливался дистиллированной водой. В результате интенсивного перемешивания получилась суспензия с концентрацией твердых включений по объему равной 1%. Пипеткой 20 мл с глубины 0,15 м отбиралась проба суспензии для загрузки рабочей камеры дифракционного лазерного микроанализатора частиц «Анализетте-22». Периодичность взятия проб составила: 0; 2; 4; 7; 24; 48; 72 часа.

Протоколы «Анализетте-22» показаны на рис. 1 – 4.

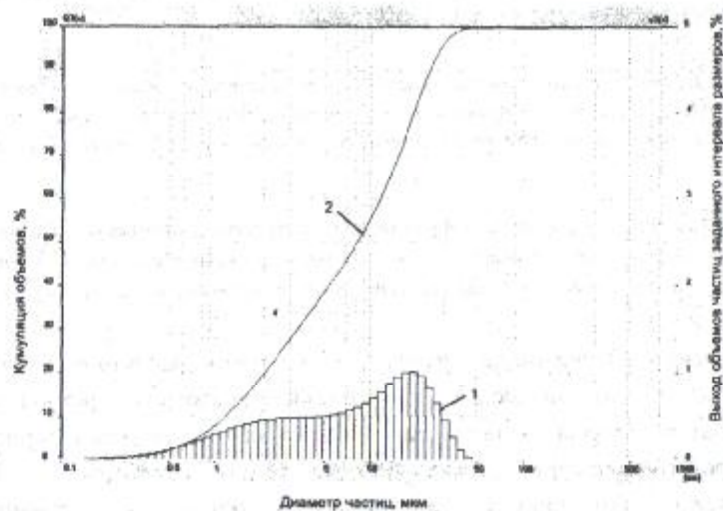


Рис. 1. Гистограмма исходного порошка оксида алюминия:
1 – выход объемов частиц, 2 – кумуляция)

Однако гистограммы не дают исчерпывающего представления о характере распределения объемов частиц по размерам. Поэтому для более полного

представления о механизме получения частиц ультра-нанометрового диапазона требуется обработка полученных гистограмм с привлечением методов математической статистики.

За ключевое звено математического аппарата принята суперпозиция выражений плотности логарифмически нормального распределения размеров порошков [5 – 7] пропорционально долевого участию – θ

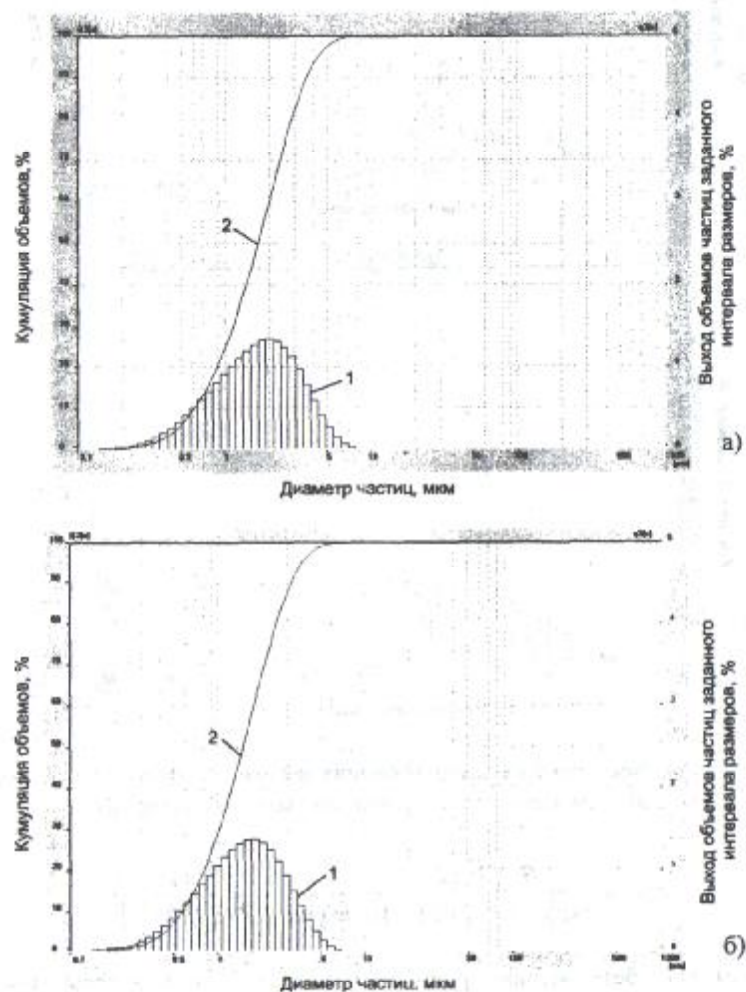


Рис. 2. Гистограммы порошка оксида алюминия при разном времени седиментации (1 – выход объемов частиц, 2 – кумуляция объемов): а) 2 часа; б) 4 часа.

$$\int_0^{11} \varphi(Z) dZ = 1, \quad (2)$$

где 11 – число классов частиц.

Величины ξ , ν , ζ , должны отвечать наименьшему значению целевой функции – минимуму функции Лагранжа [8]

$$L(\lambda, \xi, \nu, \zeta) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\Delta F_i}{\Delta Z_i} - \varphi(Z_i) \right]^2 + \lambda \left[\int_0^{11} \varphi(Z) dZ - 1 \right], \quad (3)$$

где n – число экспериментальных точек.

Вектор параметров $P = P(\xi, \nu, \zeta)$ модели плотности распределения находится из системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial L(\lambda, P)}{\partial \xi} = -2 \sum_{i=1}^n [\psi_i - \varphi(Z_i, P)] \frac{\partial \varphi(Z_i, P)}{\partial \xi} + \lambda \int_0^{11} \frac{\partial \varphi(Z, P)}{\partial \xi} dZ = 0; \\ \frac{\partial L(\lambda, P)}{\partial \nu} = -2 \sum_{i=1}^n [\psi_i - \varphi(Z_i, P)] \frac{\partial \varphi(Z_i, P)}{\partial \nu} + \lambda \int_0^{11} \frac{\partial \varphi(Z, P)}{\partial \nu} dZ = 0; \\ \frac{\partial L(\lambda, P)}{\partial \zeta} = -2 \sum_{i=1}^n [\psi_i - \varphi(Z_i, P)] \frac{\partial \varphi(Z_i, P)}{\partial \zeta} + \lambda \int_0^{11} \frac{\partial \varphi(Z, P)}{\partial \zeta} dZ = 0; \\ \frac{\partial L(\lambda, P)}{\partial \lambda} = \int_0^{11} \varphi(Z) dZ - 1 = 0, \end{cases} \quad (4)$$

где $\psi_i = \frac{\Delta F_i}{\Delta Z_i}$ – дискретное значение экспериментальной плотности распределения объемов частиц; ΔF_i – частота (ордината гистограммы); ΔZ_i – абсцисса гистограммы;

$$\frac{\partial \varphi(Z, P)}{\partial \xi} = \frac{\theta \ln(Z/\xi) / (\sqrt{2\pi} \xi \nu^3 Z)}{\exp[\ln^2(Z/\xi) / (2\nu^2)]} + \frac{(1-\theta) \ln(\zeta Z/\xi) / (\sqrt{2\pi} \xi \nu^3 Z)}{\exp[\ln^2(\zeta Z/\xi) / (2\nu^2)]};$$

$$\frac{\partial \varphi(Z, P)}{\partial \nu} = \frac{\theta [\ln^2(Z/\xi) - \nu^2] / (\sqrt{2\pi} \nu^4 Z)}{\exp[\ln^2(Z/\xi) / (2\nu^2)]} + \frac{(1-\theta) [\ln^2(\zeta Z/\xi) - \nu^2] / (\sqrt{2\pi} \nu^4 Z)}{\exp[\ln^2(\zeta Z/\xi) / (2\nu^2)]};$$

$$\frac{\partial \varphi(Z, P)}{\partial \zeta} = - \frac{(1-\theta) \ln(\zeta Z/\xi)}{\sqrt{2\pi} \nu^3 \zeta Z \exp[\ln^2(\zeta Z/\xi) / (2\nu^2)]}, \quad (5)$$

где θ – постоянная, удовлетворяющая сходящемуся, с достаточно высоким индексом детерминации, решению.

Седиментация является непрерывным процессом, который приводит к уменьшению верхней крупности твердых включений суспензии, поэтому с целью систематизации и обобщения производится приведение к одной числовой оси следующих параметров: медианы – ξ , плотности распределения объемов частиц – $\varphi(Z)$ и коэффициента распределения (критерия контроля дисперсности) – K_p [9]. Коэффициент приведения запишется [10]

$$\beta_j = \frac{D_j}{D_j}, \quad j = 1, m; \quad \beta_1 = 1, \quad (6)$$

где D_j – максимальный диаметр включений по протоколу анализа исходной суспензии; j – номер дифракционного анализа; m – число дифракционных анализов.

Приведенная медиана связана с рассчитанной (4, 5) соотношением

$$\xi_{nj} = \xi / \beta_j, \quad (7)$$

Плотность распределения, приведенная к максимальному размеру частицы исходного дисперсного материала, выглядит

$$\varphi_{nj} = \frac{\theta_j / (\sqrt{2\pi} \nu_j Z)}{\exp[\ln^2(Z/\xi_{nj}) / (2\nu_j^2)]} + \frac{(1-\theta_j) / (\sqrt{2\pi} \nu_j Z)}{\exp[\ln^2(\zeta_j Z/\xi_{nj}) / (2\nu_j^2)]}, \quad (8)$$

Приведенный коэффициент распределения, являющийся критерием контроля дисперсности

$$K_{nj} = \beta_j \int_0^{11} \frac{\varphi(Z)}{Z} dZ \quad (9)$$

где 11 – число классов твердых частиц.

Обсуждение результатов. На рис. 5 приведены значения экспериментальных и рассчитанных по предложенной методике данных гранулометрического анализа исходного порошка Al_2O_3 .

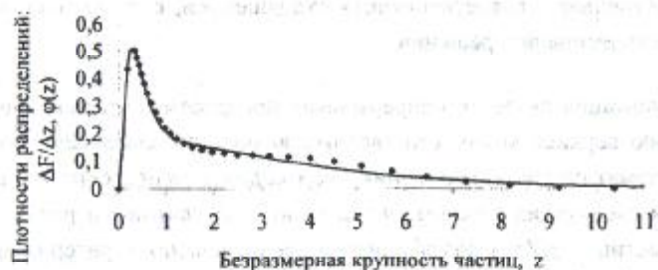


Рис. 5. График плотности распределения объема частиц исходного материала: \diamond — маркеры по результатам опытов, — — линия аппроксимации.

Порошок Al_2O_3 состоит из частиц, максимальный диаметр которых 47,05 мкм с преобладанием малых частиц ниже среднего размера. В таблице представлены результаты обработки данных дифракционного анализа процесса седиментации порошка Al_2O_3 .

Удельная поверхность подсчитана по формуле

$$S = 11 \frac{K_\phi K_n}{D_{max 0}} \quad (10)$$

где $K_\phi = 6$ — коэффициент формы; $D_{max 0}$ — максимальный размер включений исходного материала (47,05 мкм).

Таблица

Результаты обработки данных дифракционного анализа седиментации порошка Al_2O_3

Время t, час	Dmax, мкм	Параметры распределения				Индекс детерминации R ²	Кэф. приведения β	Приведенная медиана ξ _n	Приведенный коэф. расп-я K _n	Удельная пов-ть S/10 ⁶ , 1/м
		ξ	v	ζ	θ					
0	47,05	3,499	0,757	7,25	0,65	0,968	1	3,499	1,211	1,699
2	7,89	2,900	0,550	2,62	0,73	0,995	5,96	0,486	3,440	4,822
4	7,01	2,825	0,542	2,51	0,74	0,997	6,72	0,421	3,835	5,377
7	6,77	2,254	0,439	2,28	0,70	0,976	6,95	0,324	4,698	6,590
24	5,65	2,572	0,442	2,08	0,69	0,967	8,32	0,309	4,759	6,676
48	3,95	2,171	0,546	1,04	0,48	0,951	11,91	0,182	6,528	9,156
72	2,66	2,855	0,493	1,10	0,36	0,951	17,67	0,162	7,455	10,000

Непрерывная седиментация твердых включений суспензии приводит к перераспределению их объемов в жидкости. По поведению линии кумуляции объемов (2) можно составить представление о кинетике получения наноразмерного порошка алюминия (рис. 1 – 4). Как видно из протокола (рис. 4 б) кумуляция частиц Al_2O_3 размера < 1 мкм спустя 3 суток составляет ≈ 82 %. Уменьшение размера твердых включений суспензии (вторая колонка табл.) приводит к плавному росту удельной поверхности дисперсной системы, что объясняет ход кривых плотностей распределений ϕ_{ij} , приведенных к верхнему размеру крупности частиц Al_2O_3 – 47,05 мкм (рис. 6).

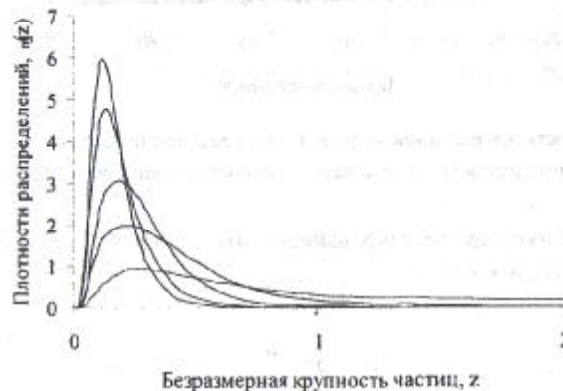


Рис. 6. Приведенные плотности распределения твердых частиц, содержащихся в суспензии после седиментации за период: 0, 4, 24, 48, 72 (час), соответственно.

Численные значения приведенной медианы и удельной поверхности аппроксимированы выражениями:

$$\begin{cases} \xi_n = 0,134 + \frac{1}{0,456 \cdot t + 0,370}, R^2 = 0,944; \\ S = (1,699 + 2,634 \cdot t^{0,257}) \times 10^6 (1/м), R^2 = 0,912, \end{cases} \quad (11)$$

графики которых показаны на рисунке 7 в зависимости от времени t.

Как видно из рисунка 7, основная гранулометрическая характеристика твердых включений Al_2O_3 — медиана ξ_n уменьшается, кривая плотности распределения (рис. 6), иллюстрирующая кинетику седиментации, перемещается

влево по оси безразмерной крупности частиц, при этом ее эксцесс увеличивается. Все это говорит о том, что доля ультра-наноразмерных частиц в пробе (ΔF) растет.

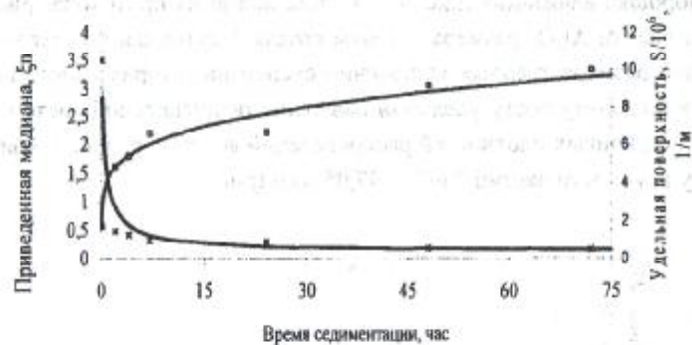


Рис. 7. Зависимость приведенной медианы – 1 и удельной поверхности – 2 от времени седиментации (x, * - расчетные данные; — — аппроксимация)

Рост доли находим табулированием интеграла для различных моментов времени, указанных в табл.

$$\Delta F_j = \int_0^{z_{ин}} \varphi_m dz, \quad (12)$$

где $z_{ин}$ – максимальное значение безразмерной крупности твердых включений ≤ 1 мкм. Результаты табулирования (12) показаны на рисунке 8.

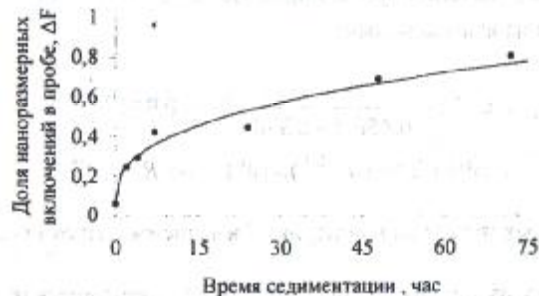


Рис. 8. Зависимость кумуляции наноразмерных частиц Al_2O_3 , содержащихся в пробе, от времени седиментации (* - расчетные данные; — — аппроксимация).

Там же изображена линия аппроксимации доли твердых включений в пробе суспензии Al_2O_3 :

$$\Delta F = 0,059 + 0,148 \cdot t^{0,365}; \quad R^2 = 0,929 \quad (13)$$

Выводы.

1. Предложено математическое описание процесса получения порошка оксида алюминия с максимальным размером частиц менее 1 мкм методом седиментации. В качестве модели используется логарифмически нормальное распределение размеров порошков. Параметры модели определяются с использованием метода наименьших квадратов (МНК).

2. Критерием контроля дисперсности ультра-наноразмерных порошков Al_2O_3 предложен коэффициент распределения объемов по интервалам диаметров K_p .

Список литературы: 1. Суворов С.А. Спеченные термостойкие материалы на основе силосна и карбида кремния / С.А. Суворов, Н.В. Долгушев, А.И. Поникаровский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 5. – С. 3 – 8. 2. Косенко Н.Ф. Комбинированное активирование как метод понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. Часть 2. Получение плотных корундовых огнеупоров на алюмоборфосфатной связке (АБФС) / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, В.А. Шитов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 5. – С. 13 – 16. 3. Запальский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А.К. Запальский, А.А. Баран. – Л.: Химия. – 1987. – 208 с. 4. Suryanarayana С. Nanocrystalline materials – Current research and future directions / С. Suryanarayana, С.С. Koch // Hyperfine Interactions – 2000 – Vol. 130. – P. 5 – 44. 5. Колмогоров А.Н. О логарифмически нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении / А.Н. Колмогоров // Доклады АН СССР. – 31. – № 2. – 1941. – С. 99 – 101. 6. Абезгауз Г.Г. Справочник по вероятностным расчетам / [Г.Г. Абезгауз, А.П. Трань, Ю.Н. Копенкин и др.]. – М.: Военное изд-во Мин. обороны СССР. – 1966. – 408 с. 7. Пустыльник Е.Н. Статистические методы анализа и обработки наблюдений / Е.Н. Пустыльник. – М.: Наука. – 1968. – 288 с. 8. Спирин Н.А. Оптимизация и идентификация технологических процессов в металлургии / [Н.А. Спирин, В.В. Лавров, С.И. Паршаков и др.]. – Учебное пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. – 2006. – 307 с. 9. Бойко В.Ф. Оценка дисперсного магнийсодержащего минерального сырья по критерию измельчаемости / В.Ф. Бойко, Н.М. Власова // Вопросы материаловедения. – 2008. – №1 (53). – С. 104 – 110. 10. Бойко В.Ф. Теоретические основы управления свойствами дисперсных систем / В.Ф. Бойко, С.В. Николаенко. – Владивосток: Изд-во Дальнаука. – 2008. – 180 с.

Поступила в редакцию 21.05.09