

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ ПРИ ГИДРАТАЦИОННОМ ТВЕРДЕНИИ АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ

*Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь*

При кристаллизации байерита из раствора происходит одновременно два основных процесса: рост кристаллитов и контактных перешейков между ними. Для аналитического описания этих процессов удобно их разделить, положив в основу разделения чисто геометрические признаки и представляя пористое тело в виде системы растущих сферических частиц байерита до их соприкосновения в точках при отсутствии перемещения в пространстве.

Цель работы – аналитически и экспериментально с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO 1455VP фирмы «Карл Цейс» (ФРГ) изучить кинетику роста кристаллитов байерита и контактов между ними при гидратационном твердении алюминиевой пудры марки ПАП-2.

Рост каждого кристаллита, как и всей наноструктуры в целом контролируется диффузией иона алюмината через растущий слой. Кинетику роста массы m кристаллита байерита, полагая раствор идеальным, а кристаллит имеющим сферическую форму, можно выразить уравнением Фика [3]

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{\partial C}{\partial r}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии аквакомплексов алюминия в слое гидроксида алюминия, r – радиус кристаллита $Al(OH)_3$, S – площадь поверхности, через которую идет диффузионный массоперенос, равная

$$S = 4\pi r^2, \quad (2)$$

m – масса растущего кристаллита, составляющая

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho. \quad (3)$$

Подставив в уравнение (1) значения S и m из уравнений (2) и (3) соответственно и считая диффузию стационарной, получаем

$$r \frac{\partial r}{\partial t} = - \frac{3D(C_0 - C)}{\rho} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (4)$$

где C – концентрация вещества в пересыщенном растворе; C_0 – равновесная концентрация вещества в насыщенном растворе у поверхности растущего кристаллита.

В уравнении (4) имеется неизвестная величина C_0 , которую не возможно определить экспериментально, но можно оценить, используя уравнение Гиббса при условии $\partial G = 0$:

$$\partial(nRT \ln C_0 / C + \sigma S) = 0, \quad (5)$$

где n – химическое количество вещества $Al(OH)_3$, равное $n = \frac{m}{M} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$; M – его молярная масса; ρ – истинная (пикнометрическая) плотность байерита; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура; σ – поверхностная энергия на границе раздела раствор-кристаллит.

После преобразований получим:

$$C_0 \approx C(1 - \frac{2\sigma V_m}{RT\rho}), \quad (6)$$

где $V_m = M/\rho$ – молярный объем байерита.

Подставляя выражение (6) в уравнение (4), после интегрирования имеем

$$r^3 = \frac{6D\sigma V_m C_0}{RT\rho} t, \quad (7)$$

Для получения кинетической зависимости роста радиуса кристаллита введем в уравнение (7) значения констант: коэффициент диффузии ионов алюмината в пористом слое байерита $D = 10^{-11}$ м²/с [4]; концентрации насыщения алюминия в водном растворе $C = 0,027$ кг/м³ [5]; поверхностной энергии на границе двухгидратный гипс-вода $\sigma \approx 50 \times 10^{-3}$ Дж/м² [6]; молярного объема гидроксида алюминия $V_m = 23 \times 10^{-6}$ м³/моль; пикнометрической плотности байерита $\rho = 2,42 \times 10^3$ кг/м³ [7]; газовой постоянной $R = 8,31$ Дж/Кмоль; температуры в системе $T \approx 373$ К. На рис. 1.а приведена расчетная кинетическая зависимость радиуса кристаллита.

Статистическая обработка экспериментальных данных (СЭМ фото рис 3) показала (рис. 2,а), что средний диаметр кристаллитов колеблется в пределах 150-200 нм. Более крупные кристаллиты (более 300 нм) вероятно, являются агрегатами более мелких кристаллитов. Таким образом, на основании аналитических и экспериментальных исследований с достаточно высокой степенью вероятности можно предположить, что подавляющее число кристаллитов достигает размера 150 нм в первые десять минут процесса гидратационного твердения пудры, после чего кристаллиты входят в соприкосновение, и начинается рост контактных перешейков.

Поскольку пересыщение раствора выше над поверхностью твердой фазы с отрицательной кривизной, то рост кристаллитов прекращается в момент их соприкосновения и начинается формирование фазовых контактов. Термодинамическим стимулом формирования контактов является стремление системы к уменьшению площади межфазной границы раствор/сросток кристаллитов и осуществляется за счет переноса вещества в область с отрицательным радиусом кривизны. Кинетику формирования контакта массой m_k также можно выразить уравнением Фика:

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} = DS_k \frac{\partial C}{\partial r}, \quad (8)$$

где изменение массы контакта – $\partial m_k = \rho \partial V_k$, площадь поверхности контакта

$$S_k = \frac{2\pi x^3}{r}, \text{ объем контакта} - V_k = \frac{\pi x^4}{2r}, \text{ радиус кривизны контакта} - r_k = \frac{x^2}{2r}, \quad [8].$$

а x и r – радиус контакта и радиус кристаллита, соответственно.

После преобразований

$$\frac{x^2 \partial x}{\partial t} = - \frac{2D(C_0 - C)r}{\rho} \quad (9)$$

В уравнении (9) неизвестно значение C_0 , которое можно найти из условия $\partial C = 0$:

$$\partial(nRT \ln C_0 / C + \sigma S_k) = 0. \quad (10)$$

Поставив (9) в (11), получим:

$$C_0 \approx C \left(1 - \frac{3\sigma V_m}{RTx} \right). \quad (11)$$

Тогда

$$x^4 = \frac{18D\sigma V_m C r}{RT\rho} t. \quad (12)$$

Вводя в уравнение (12) известные константы, рассчитаем кинетику роста контактов между кристаллитами. На рис. 1,б приведена расчетная кинетическая зависимость радиуса контактного перешейка. Статистическая обработка экспериментальных данных (СЭМ-фото рис.3) показала (рис. 2,б), что средний диаметр контактного перешейка колеблется в пределах 70-80 нм (сред-

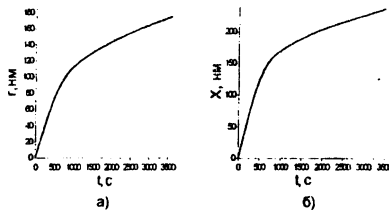


Рисунок 1 – Кинетика роста кристаллитов байерита (а) и контактных перешейков между ними (б)

ний радиус, соответственно, 35-40 нм). С достаточно высокой степенью вероятности можно предположить, что подавляющее число контактных перешейков между кристаллитами образуется в первые пять минут после соприкосно-

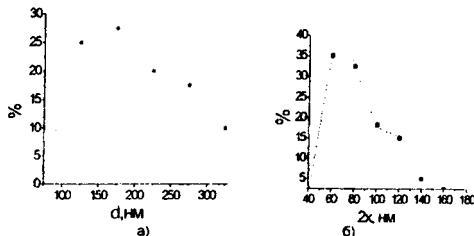


Рисунок 2 – Гистограмма распределения по размерам кристаллитов (а) и контактных перешейков (б)

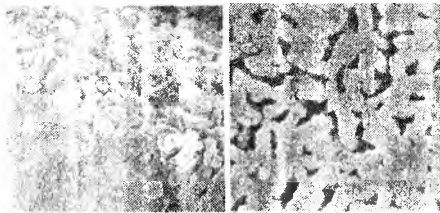


Рисунок 3 – Микроструктура системы нанокристаллитов байерита

вения последних. Относительный средний размер контактных перешейков составляет $\chi/\tau \approx 0,27-0,3$, что совпадает со значением χ/τ для начальной стадии спекания сферических порошков [8].

Таким образом рост кристаллитов байерита и межкристаллитных контактов подчиняется законам диффузионной кинетики и контролируется наиболее медленной стадией процесса твердения – массопереносом ионов алюмината сквозь пористый слой байерита.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Романенков, В.Е. Механизм гидратационного твердения порошковых сред / В.Е. Романенков // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия: Матер. докл. 7-ой международной науч.-техн. конф, Минск 16-17 мая 12006 г. – Минск: Институт порошковой металлургии БГНПК ПМ, 2006 г., – с. 73-74.
2. Романенков, В.Е. Механизм начальной стадии твердения цемента/ В.Е. Романенков // Вестник фонда фундаментальных исследований. – 2007. – №1 – с. 62-68.
3. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
4. Ратько, А.И. Гидротермальный синтез пористой металлокерамики Al_2O_3/Al . 2. Механизм формирования пористого композита $Al(OH)_3/Al$ / А.И. Ратько [и др.] // Кинетика и катализ. – 2004, т.45. – № 1. – с. 162-168.
5. Bersillon J., Brown J.D.W., Fissinger F., Hem J.D. Studies of hydroxyaluminum complexes in aqueous solution // J. Res. U. S. Ged. Surv. – 1978, – №1, P. 325-337.
6. Адамсон. Физическая химия поверхностей / Адамсон. – М.: Мир, 1979.
7. Дзисько, В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
8. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1984. – 312 с.