

МЕХАНИЗМ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

В. Е. Романенков², Т. Е. Евтухова², Е. Е. Петюшик¹, С. Ф. Тихов³, Т. И. Пинчук¹

¹ГНПО порошковой металлургии НАН Беларуси, ул. Платонова, 41,
220005, г. Минск, Беларусь, e-mail: pet65@bk.ru

²Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65,
220013, г. Минск, Беларусь, e-mail: rom52@mail.ru

³Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, пр. Академика
Лаврентьева, 5, 630090, г. Новосибирск, Россия, e-mail: tikhov@catalysis.ru

Поступила 07.08.2018 г.

На основе анализа структуры пористых материалов, полученных методом гидратационного твердения порошков различного химического состава, и созданной ранее физико-химической модели процесса гидратационного твердения цемента и дисперсного алюминия разработана математическая модель твердения механохимически активированных (МА) порошков, получены кинетические уравнения и произведен расчет толщины слоя бемита и диаметра межчастичного контакта между частицами порошков состава Al–Cu–Fe. Расчетные значения удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами.

Введение. Как было установлено авторами работ [1–3], в процессе гидратационного твердения дисперсных сред происходят следующие основные процессы: гетерогенная химическая реакция с частичным или полным (в зависимости от размера) растворением исходных частиц, формирование пересыщенного раствора, массовая кристаллизация наночастиц гидроксидов различного состава на поверхности частиц и в области межчастичного контакта. Реакционная поверхность является источником ионов – строительного материала, и одновременно подложкой, на которой формируется пористый слой кристаллогидратов в виде агрегата наночастиц, которые и соединяют частицы исходных порошков между собой.

Несмотря на все различия между структурой и свойствами порошков портландцемента, алюминия и полученных методом МА, частицы всех этих материалов в процессе твердения покрываются слоем наночастиц гидроксидов различного состава, соединенных между собой фазовыми контактами (рис. 1). Микрошлиф композита из МА порошка состава Al–Cu–Fe (20–56–24 мас.%) [4] демонстрирует на поверх-

ности частиц слой гидроксида алюминия – бемита, толщиной 1–2 мкм (рис. 1, д, е). Слой бемита примерно такой же толщины формируется при гидратационном твердении цемента и дисперсного алюминия различных марок [1, 2].

Результаты и их обсуждение. При массовом соотношении компонентов в исходном МА порошке Al–Cu–Fe (20–56–24 мас.%) объемы, занимаемые компонентами в 1 г порошка, составляют 0,074; 0,062 и 0,031 см³ соответственно. Значит, в объеме частицы массой 1 г в сечении микрошлифа и на поверхности композитной частицы на долю Al приходится ~44 % площади частицы. С учетом проведенных расчетов упрощенная геометрическая модель формирования пористого композита может быть представлена следующим образом (рис. 2).

В результате растворения частиц МА порошка радиус r уменьшается на величину δ_1 до r_1 , на поверхности образуется пористая оболочка из наночастиц бемита толщиной δ , а между частицами – пористый контакт диаметром $2x$. Формирование слоя бемита толщиной δ происходит при наличии градиента концентрации раствора $\partial C / \partial \delta$ путем молекулярной диффузии

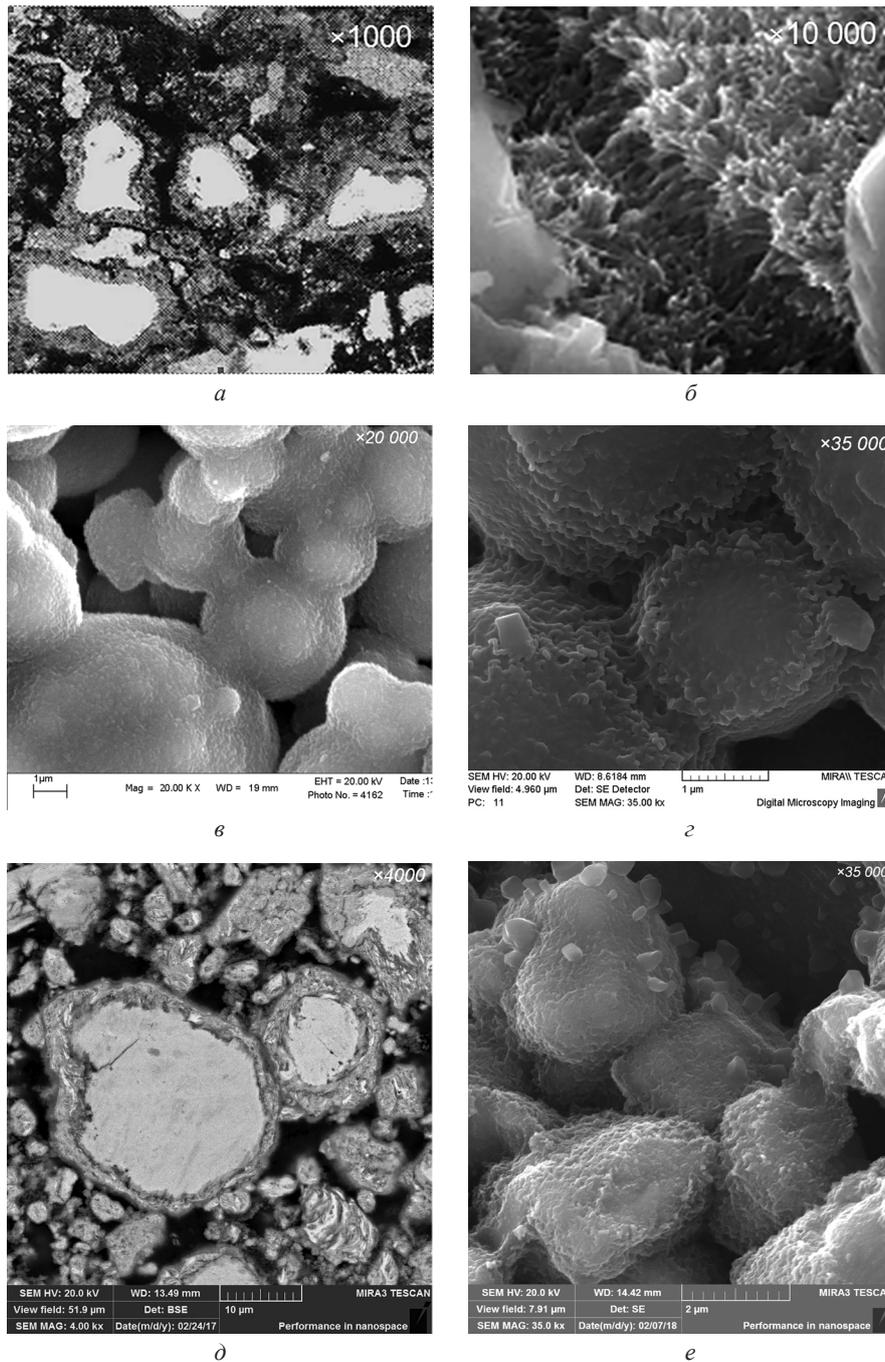


Рис. 1. Микроструктура пористых материалов, полученных гидратационным твердением порошков цемента (*a*, *б*), алюминия марки АСД-4 (*в*, *г*) и МА порошка Al–Cu–Fe (*д*, *е*)

растворенного вещества – ионов алюмината $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ – через пористый слой бемита и последующей кристаллизации AlOOH из пересыщенного раствора на внешней поверхности частицы. Кинетику увеличения массы бемита m_r во времени t описывает уравнение Фика:

$$\frac{\partial m_r}{\partial t} = -DS_n \frac{\partial C}{\partial \delta}, \quad (1)$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии в слое бемита.

Площадь поверхности, через которую идет диффузионный массоперенос с учетом того, что на долю Al приходится ~44% площади поверхности частицы, составляет

$$S_n = 0,44 \cdot 4\pi r_1^2 = 1,76\pi r_1^2. \quad (2)$$

Масса образующегося слоя бемита

$$m_r = 1,76\pi r_1^2 \delta \nu \rho_r, \quad (3)$$

где ν и ρ_r – относительная и пикнометрическая плотность бемита соответственно.

Необходимо отметить, что в работах [1–3] при выводе кинетических уравнений процесса гидратационного твердения порошка с частицами сферической формы использованы формулы приближенного вычисления изменения объемов при твердении, что позволило существенно упростить вывод уравнения, однако сузило диапазон его применимости только для начальной стадии твердения, когда погрешность при вычислении объемов не превышает 30 %, что соответствует $\delta_1/r \leq 0,4$.

Подставляя в уравнение (1) значения S_n из уравнения (2) и m_r из уравнения (3) и полагая диффузию стационарной, получим

$$\delta \partial \delta = - \frac{D(C_0 - C)}{\nu \rho_r} \partial \tau. \quad (4)$$

После интегрирования

$$\delta^2 = \frac{2D(C - C_0)}{\nu \rho_r} \tau, \quad (5)$$

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

Если значение концентрации ионов в пересыщенном растворе C можно измерить, то величину C_0 можно получить только путем расчета из условия термодинамического равновесия Гиббса–Кельвина [5]:

$$\partial G = \partial n RT \ln C_0 / C + \sigma \partial S = 0, \quad (6)$$

где $\partial n = \partial m_r / M$ – химическое количество вещества гидроксида алюминия – бемита (m_r – масса гидроксида; M – молярная масса гидроксида); R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; σ – поверхностная энергия на границе раствор–бемит; $\partial S = \partial S_r - S_{\text{ц}}$ – изменение площади поверхности раздела раствор–агрегат наночастиц бемита (S_r и $S_{\text{ц}}$ – площадь поверхности агрегата наночастиц бемита и исходного МА порошка соответственно).

После преобразований и разложения экспоненты в степенной ряд получим

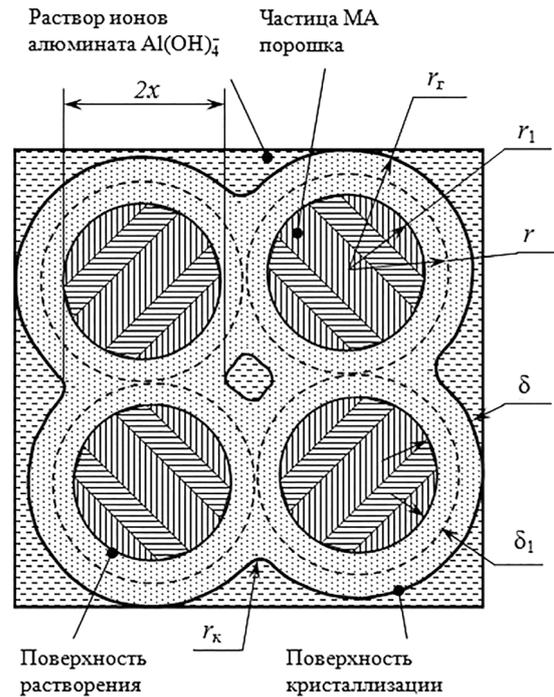


Рис. 2. Схема начальной стадии твердения частицы МА порошка

$$C_0 = C \left(1 - \frac{\sigma S_w M}{RT} \right). \quad (7)$$

Подставляя уравнение (7) в формулу (5), получим:

$$\delta^2 = \frac{2DC\sigma S_w V_m}{RT\vartheta} t. \quad (8)$$

Полученное кинетическое уравнение идентично уравнению формирования слоя гидроксида при гидратационном твердении цемента и дисперсного алюминия [1–3] и соответствует закону Вагнера, когда лимитирующей стадией гетерогенной химической реакции является диффузия реагента к реакционной поверхности через слой продукта.

Для расчета толщины слоя бемита на частице МА порошка были использованы следующие значения входящих в уравнение (8) констант: $D = 2 \cdot 10^{-11}$ м²/с [2, 6]; $C = 0,027$ кг/м³ [7]; $\sigma \approx 250$ мДж/м² [8]; $S_w = 86 \cdot 10^3$ м²/кг [2]; $V_m = 23 \cdot 10^{-6}$ м³/моль; $R = 8,31$ Дж/К·моль; $T \approx 373$ К; $\nu = 0,5$ [9]. Расчетное значение толщины слоя бемита после 1 ч гидратационного твердения МА порошка составляет 1,11 мкм, что удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными (см. рис. 1, д).

Агрегация композитных частиц МА порошка определяется процессами, происходящими в области контакта между двумя частицами, гидроксокомплексы алюминия переносятся путем диффузии из раствора под действием градиента концентрации, которая у вогнутой поверхности ниже. В результате радиус контакта будет увеличиваться по мере заполнения объема контакта твердым веществом, а между соприкасающимися композитными частицами будет формироваться кристаллизационный контакт, обеспечивающий механическую прочность синтезированного материала. Параллельно с процессом агрегации частиц МА порошка происходит формирование на частицах слоя бемита толщиной ~ 1 мкм. При исходном диаметре частиц МА порошка ~ 10 мкм увеличением ее диаметра за счет роста слоя бемита можно пренебречь. Как и при формировании слоя бемита рост контакта сопровождается образованием новой поверхности раздела фаз и концентрация раствора у образующейся поверхности пористого контакта также определяется из условия равенства нулю изменения энергии Гиббса – уравнения (6) и (7). Кинетика роста массы контакта m_k между двумя частицами МА порошка также определяется уравнением Фика:

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} = DS_k \frac{\partial C}{\partial r_k}, \quad (9)$$

где S_k – площадь поверхности, через которую идет диффузионный перенос; r_k – радиус контакта между частицами (см. рис. 2).

Поскольку для двух контактирующих частиц сферической формы справедливы следующие соотношения геометрических параметров контакта [10]:

$$\partial m_k = \rho_r \cup \partial V_k, \quad S_k = \frac{2\pi x^3}{r}, \quad V_k = \frac{\pi x^4}{r} \quad \text{и} \quad r_k = \frac{x^2}{2r}.$$

то в условиях стационарной диффузии из уравнения (9) получим:

$$x^2 \partial x = \frac{DC\sigma S_W V_m r}{RT\upsilon} dt. \quad (10)$$

Интегрируя (10), получим искомое кинетическое уравнение роста межчастичного контакта:

$$x = \frac{DC S_W V_m r}{RT} t \quad (11)$$

или

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \frac{3DC\sigma S_W V_m}{RT\upsilon r^2} t. \quad (12)$$

Вид полученного уравнения аналогичен уравнениям кинетики роста относительного радиуса межчастичного контакта при спекании порошкообразных материалов, когда перенос вещества осуществляется через газовую или твердую фазы [10]:

$$x^n = At.$$

Подставляя в уравнения (11) и (12) известные константы и значения входящих в него величин, получим после 1 ч твердения МА порошка расчетное значение радиуса контакта $x \sim 2,1$ мкм и величину относительного радиуса контакта $x/r \sim 0,42$ (для частицы радиусом 5 мкм), что удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными (см. рис. 1, e).

Закключение. Таким образом, теоретический анализ процесса агрегации МА порошка при гидратационном твердении показал, что кинетика формирования контактов между частицами МА порошка контролируется диффузионными процессами растворения алюминия и массовой кристаллизации из раствора пористого агрегата наночастиц бемита, соединенных фазовыми контактами. Предложенная математическая модель твердения механохимически активированных порошков, полученные кинетические уравнения удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами, что позволяет осуществлять расчет толщины слоя бемита и диаметра межчастичного контакта между частицами порошков состава Al–Cu–Fe.

Литература

1. Романенков, В. Е. Механизм начальной стадии твердения цемента / В. Е. Романенков // Вестник фонда фундаментальных исследований. – 2007. – № 1. – С. 62–68.
2. Романенков, В. Е. Физико-химические основы гидратационного твердения порошковых сред / В. Е. Романенков, Е. Е. Петюшик. – Минск : Беларуская навука, 2012. – 197 с.
3. Физико-химические основы процесса гидратационного твердения / В. Е. Романенков [и др.] // Порошковая металлургия : респ. межвед. сб. науч. тр. / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2012. – Вып. 35. – С. 48–58.

4. Синтез наноструктурных пористых композиционных материалов из механохимически активированных порошков состава $Al-Me_1-Me_2$ / Е. Е. Петюшик [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе : материалы 6-го Междунар. симп., 19–20 окт. 2017 г. – Минск : ГНУ ИПМ, 2017. – С. 235–250.
5. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – Ч. 1. – 584 с.
6. Романенков, В. Е. Расчет коэффициента диффузии в системе $Al-Al(OH)_3-H_2O$ при гидратационном твердении пигментной алюминиевой пудры / В. Е. Романенков, Е. Е. Петюшик, Н. А. Афанасьева // Доклады Нац. акад. наук Беларуси. – 2009. – Т. 53, № 6. – С. 110–112.
7. Studies of hydroxyaluminium complexes in aqueous solution / J. Bersillon [et. al.] // J. Res. U. S. Geol. Surv. – 1978. – Vol. 6, № 3. – P. 325–337.
8. Кинетика формирования микроструктуры байерита из порошка алюминия / А. И. Ратько [и др.] // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, № 2. – С. 235–239.
9. Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько. – Новосибирск : Наука, 1983. – 260 с.
10. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – М. : Наука, 1984. – 312 с.

MECHANISM OF HYDRATION SOLIDIFICATION OF MECHANOCHEMICALLY ACTIVATED ALUMINUM-CONTAINING POWDERS

V. Romanenkov², T. Yeutukhova², Ya. Piatsiushyk¹, S. Tikhov³, T. Pinchuk¹

¹State Research and Production Powder Metallurgy Association of NAS of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: pet65@bk.ru

²Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: rom52@mail.ru

³Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: tikhov@catalysis.ru

According to the analysis of the structure of porous materials produced by hydration solidification of powders of different chemical composition, and according to the earlier developed physicochemical model of the process of hydration solidification of cement and dispersed aluminum, a mathematical model of the solidification of mechanochemically activated (MA) powders was developed, kinetic equations were obtained and calculation of the thickness of the boehmite layer and the diameter of interparticle contact between the particles of the powders of Al–Cu–Fe composition was carried out. The calculated values satisfactorily coincide with the experimental results.