

РОЗПОДІЛ ЗА РОЗМІРАМИ ЧАСТИНОК ОКСИДІВ Fe В КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ВОДИ

М. О. Голяткіна^{1, a}, А. В. Гільчук¹, А. О. Перекос²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

²Інститут металофізики ім. Курдюмова НАН України

Анотація

У даній роботі методами електроіскрового диспергування (ЕІД) та механічного мокрого помелу в кульовому млині із одночасною обробкою ультразвуковими коливаннями у присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) отримано колоїдні розчини оксидів Fe .

Проведено дослідження розподілу частинок за розмірами за допомогою лазерного седиментографа Mastersizer 2000 з модулем рідинної дисперсії HydroS (Malvern Instruments, UK).

Згідно отриманих даних зроблено висновок щодо відповідності розмірів частинок, отриманих методами ЕІД та механічного помелу потребам виготовлення магнітних рідин (МР). Найбільш придатним до використання виявився колоїдний розчин оксидів Fe у воді, отриманий методом механічного помелу у кульових млинах. Цей розчин має найбільший відсоток ультрадисперсних (0,1 мкм) частинок у своєму складі.

За отриманими результатами рекомендовано підібрати більш відповідні параметри проведення ЕІД та збільшити час помелу порошку Fe_3O_4 у кульових млинах.

Ключові слова: частинки оксидів заліза, електроіскрове диспергування, мокрий помел у кульовому млині, розподіл за розмірами, магнітні рідини, ПАР

Вступ

Магнітні рідини є стійкими колоїдними дисперсіями часток феро- та феромагнітних матеріалів і їх оксидів у несучій рідині. Задля стійкості колоїду, попередження злипання частинок, та утворення їх кластерів до отриманого розчину додають ПАР. Зокрема використовується додецилбензолсульфат (ДБС) як дешева, поширена у хімічній промисловості ПАР. ДБС є гідрофільною сполукою, у водних розчинах формує довгі міцели, що сприяє утворенню мономолекулярного захисного шару на кожній частинці. Розміри кластерів металевих частинок, що формуються у МР із ДБС у складі, загалом мають один порядок із середнім розміром частинок [1].

Магнітні рідини, приготовані із використанням різнних несучих рідин, магнітних матеріалів та методів отримання магнітних частинок, мають різні розміри та фазовий склад частинок, що отримуються. Ці характеристики суттєво впливають на поведінку МР у магнітних полях [2]. Магнітні матеріали, що містять феромагнітні частинки, розподілені у немагнітній матриці, представляють також інтерес з точки зору вивчення впливу розмірів, форми, взаємодії частинок на формування магнітних характеристик.

Специфічні магнітні властивості частинок оксидів феромагнетиків значною мірою визначаються їх однодоменним станом та масштабним фактором. Для забезпечення однодоменності при приготуван-

ні МР використовують переважно ультрадисперсні 0,1 мкм частинки [3].

Процес отримання магнітної рідини складається з отримання магнітних частинок колоїдних розмірів та стабілізації їх у рідині-основі, причому обидві стадії суміщені в часі. Малі частинки отримують, подрібнюючи більші або вирощуючи їх з молекул розчину. Існують методи випаровування та конденсації, осаджування атомів металу на підкладинці, термічного розпаду солей металів, плазмохімічного синтезу, розпилювання рідкого металу, та електрофізичні способи. Для виготовлення МР необхідно формувати магнітні частинки безпосередньо у несучій рідині в присутності ПАР.

Широке поширення має механічне подрібнення частинок оксидів металів у кульових млинах. Так С. Пейпелом в 1965 році були отримані перші магнітні рідини. Мокре подрібнення проводили в присутності ПАР (вміст якої становив 10 – 20% обсягу основи) протягом 1000 год, рідка основа – гас. Створювалися сприятливі умови для отримання мономолекулярного захисного шару на кожній частинці, середній розмір якої в кінцевому продукті складав близько 10 нм. Основні недоліки методу: низька продуктивність, забруднення МР продуктом стирання куль при роботі млина [4].

Серед електрофізичних методів метод електродіскрового диспергування виділяється високою продуктивністю, універсальністю застосування, та безвідходністю технології. Будь який метал може бути

^aholiatkina@ukr.net

диспергований, тому метод є зручним для отримання металевих часток, переважно сферичної форми, широкого спектру розмірів та зі стійкими магнітними властивостями [5].

Серед досліджень проблем отримання МР тільки робота А. Е. Берковіца та Дж. Л. Вальтера описує отримання дисперсної фази методом ЕІД. Були отримані рідини на основі гасу зі змінним числом частинок $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ за відсутності ПАР. Діаметр частинок складав від 2,5 до 20 нм за середнього діаметру більшості частинок менше 10 нм. Спостерігалась забрудненість кінцевого продукту органічними продуктами реакції іскрового розряду в органічній діелектричній рідині. Авторами відмічалася складність отримання частинок чистих металів без їх карбідів за використання вуглеводних з'єднань у якості робочої рідини. Також було виявлено швидке злипання частинок в утвореному розчині. У роботі рекомендовані заміна дисперсійного середовища та додавання ПАР до розчину, що отримується. Подальші дослідження в цьому напрямку не проводилися [6].

Метод ЕІД базується на збудженні та підтриманні електроіскрового розряду між двома електродами та частинками електропровідного матеріалу. Відбувається локальне розплавлення та випарування матеріалу електродів. Формування металевих частинок відбувається за рахунок конденсації парів металу або твердіння його крапель. Вступаючи у контакт з робочою рідиною, вони охолоджуються з великою швидкістю ($10^6 - 10^{12}$ К/с). Накладання на електроди високоенергетичних імпульсів напруги (до 80 В та 30 кГц відповідно), викликає значну емісію електронів з катоду. Під дією цього поля у міжелектронному проміжку електрони розганяються та іонізують молекули діелектричної робочої рідини, що призводить до виникнення додаткового числа електронів, забезпечуючи лавинне наростання процесу. Утворюється канал плазми діаметром близько 50 мкм із високою температурою та тиском (близько 10^4 К та 300 МПа). Після завершення іскрового розряду відбувається різке падіння тиску, перегріті області рідини швидко закипають, відбувається викид крапельок розплаву та парів металу у оточуюче робоче середовище. За рахунок різних розмірів крапельок та швидкостей їх застигання частинки мають певний розкид за розмірами. Так, більші частинки розміром 0,5 – 25 мкм утворюються в результаті затвердіння крапель рідини, а маленькі (3 – 50 нм) – у результаті конденсації парової фракції. Форма частинок феруму, отриманих цим способом, загалом є сферичною [7].

1. Матеріали та методи

1.1. Отримання колоїдних розчинів

Метод електроіскрового диспергування

За допомогою методу ЕІД було виготовлено розчин, який надалі будемо іменувати «Зразок №1». Зразок №1 є колоїдним розчином оксидів феруму в дистильованій воді із додаванням додецилбензолсульфату у якості ПАР. Під час диспергування ча-

стинок феруму ДБС додавався у дистильовану воду у невеликих кількостях, аби отриманий розчин не виявляв сильних провідних властивостей. Після отримання розчину додатково додавався ДБС таким чином, щоб масове відношення ПАР до частинок феруму становило не менше, ніж 1,7 г ДБС на кожен 1 г феромагнетика [1]. Маса порошку феромагнетика, розчиненого у воді визначалася за різницею мас масивного зразка до та після його диспергування.

Як вже зазначалося вище, для підвищення стійкості МР найкраще додавати ПАР до робочої рідини безпосередньо під час процесу диспергування металевих частинок. У хімічному сенсі ПАР є солями та кислотами. Їх додавання перетворює робочу речовину із діелектричної на провідну, за подання напруги відбувається електричний пробій. Проведена для усунення проблеми модифікація методу полягала у розташуванні одного з електродів не безпосередньо у робочій рідині, але над нею. За такого режиму роботи відбувалося випарування катода та потрапляння парів та крапель речовини у робочу рідину, проте йони не мали достатньої енергії для досягнення анода. Тому не відбувався пробій, але конденсація парів речовини катода з утворенням частинок феруму у робочій рідині.

Метод мокрого помелу в кульових млинах із одночасною обробкою ультразвуком

Чотири магнітні рідини («Зразки №2 – 5») отримано за допомогою механічної обробки магнітного матеріалу в кульових млинах із одночасним введенням ультразвукових коливань (із частотою від 20 кГц та вище) за присутності у робочій камері розчину додецилбензолсульфату в дистильованій воді.

Метод оснований на інтенсивній механічній дії на речовину. У барабан безперервно працюючого кульового млина подається матеріал для подрібнення через центральний отвір в одній з кришок. Матеріал просувається уздовж барабана. Подрібнення матеріалу відбувається при ударі падаючих куль і стиранням частинок матеріалу між ними. Використання ультразвуку одночасно з помелом є новітнім досягненням в області отримання малих металевих частинок та, відповідно, магнітних рідин. Така комбінована дія суттєво прискорює кінетику дифузійних процесів та твердофазних реакцій у матеріалах, що обробляються. Це дозволяє скоротити час механічної обробки [7].

Зразки №2 – 5 є колоїдними розчинами частинок оксидів феруму у дистильованій воді із додаванням ДБС. Для зразків №2 – 3 завантажувалася крупнозернистий порошок Fe_3O_4 , подрібнення відбувалося упродовж 5 год. При отриманні зразків №4 – 5 використовувався твердий зразок, що зумовило необхідність подрібнення металу протягом 10 год. для утворення кисневих сполук феруму й отримання частинок якомога меншого розміру. Зразки №2, 4 отримано безпосередньо зливом вмісту камери млина, зразки №3, 5 – зливом після одноразового промивання камери дистильованою водою. Таким чином,

серед даних зразків, №3, 5 є найменш дисперсними – мають найбільші за розмірами частинки.

Для зручності читання відповідності номерів, присвоєних зразкам, наведено у таблиці 1:

1.2. Дослідження розподілу частинок за розмірами

Для визначення статистичного розподілу частинок у несучій рідині за розмірами та оцінки відсоткового масового вкладу кожної фракції зразків був використаний лазерний седиментограф Mastersizer 2000 з модулем рідинної дисперсії HydroS (Malvern Instruments, UK).

Mastersizer 2000 – аналізатор розміру частинок, принцип роботи якого базується на лазерній дифракції світла. Частинки в паралельному лазерному промені розсіюють світло на постійний кут, величина якого залежить від їх діаметра. Прилад дозволяє вимірювати частинки розміром 0,02 – 2000мкм.

Модуль рідинної дисперсії Hydro 2000S використовується для дослідження зразків з частинками пелітової розмірності. Для проведення аналізу готується суспензія на основі дистильованої води.

2. Результати та обговорення

У таблиці 2 для кожного зі значень розміру часток представлено відсотковий вміст частинок.

На рисунках 1 - 5 зображено криві розподілу частинок за розмірами. Вісь абсцис – розмір часток в мкм, вісь ординат – відсотковий вміст (у відповідності до об'єму частинок). Диференційна крива ілюструє загальну картину і відображає переважаючі у даному зразку фракції.

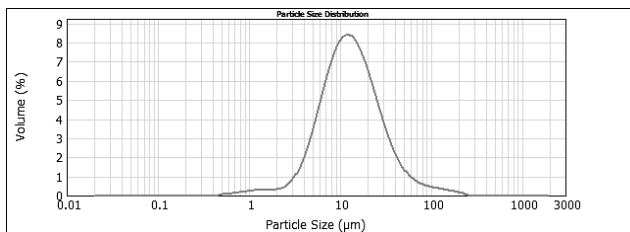


Рис. 1. Диференційна крива розподілу частинок за розміром зразка №1

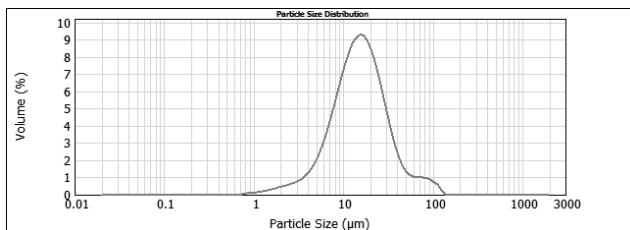


Рис. 2. Диференційна крива розподілу частинок за розміром зразка №2

Розподіл за розмірами відображає дисперсність системи. Приведені на рисунках криві розподілу мають

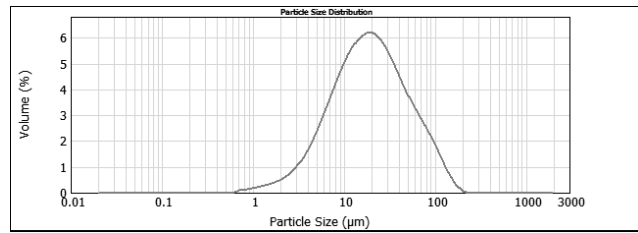


Рис. 3. Диференційна крива розподілу частинок за розміром зразка №3

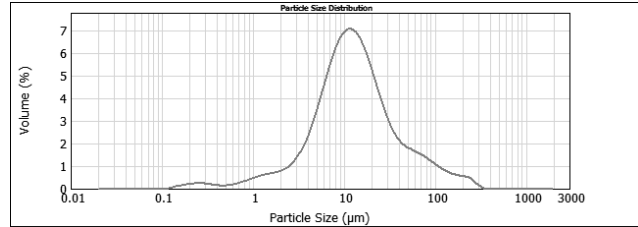


Рис. 4. Диференційна крива розподілу частинок за розміром зразка №4

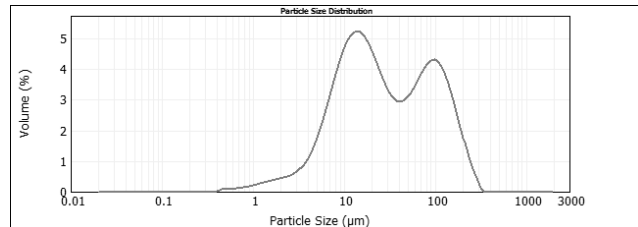


Рис. 5. Диференційна крива розподілу частинок за розміром зразка №5

широкі піки з відсутністю чітко виражених максимумів, тому характеризують полідисперсні системи. Диференційна крива розподілу частинок за розміром зразка №4 має два чітко виражених піки, її розподіл є бімодальним. Найбільший відсоток частинок розміром < 0,001мм має зразок №4. Його диференційна крива має кілька максимумів, характеризує полімодальний розподіл. Як видно з рис. 4 та пояснювальної таблиці 2, розміри найбільшого відсотка частинок зосереджено в інтервалі від 4 до 30мкм на половині максимуму. Для отримання такого результату методом мокрого помелу в кульових млинах без застосування ультразвуку [4] необхідно було б близько 100год. [7].

Аналізуючи дані результати за розмірним фактором з точки зору відповідності розчинів потребам виготовлення МР, можна говорити про необхідність зменшити розмір частинок, що отримуються кожним зі способів. Рекомендується: використання частинок оксидів феруму, замість частинок металу безпосередньо; більш ретельний підбір таких параметрів як напруга імпульсу, температура робочої рідини, відстань між електродами у випадку методу ЕІД; збільшення часу помелу порошку оксидів феруму у випадку механічної обробки в кульових млинах.

Надалі необхідно дослідити фазовий склад усіх зразків рентгено-структурним аналізом та локальний фазовий склад – трансвенсійною електронною

Табл. 1. Номери зразків та їх короткий опис

№ зразку	Опис зразка
1	Колоїд. розчин, отриманий методом ЕІД
2	Колоїд. розчин, отриманий методом помелу Fe_3O_4 у воді із додаванням ДБС упродовж 5год., без промивання камери
3	Колоїд. розчин, отриманий методом помелу Fe_3O_4 у воді із додаванням ДБС упродовж 5год., із промиванням камери
4	Колоїд. розчин, отриманий методом помелу Fe у воді із додаванням ДБС упродовж 10год., без промивання камери
5	Колоїд. розчин, отриманий методом помелу Fe у воді із додаванням ДБС упродовж 10год., без промивання камери

Табл. 2. Гранулометричний склад зразків

№ зразка	Фракції, мм			
	< 0,001	0,001 – 0,01	0,01 – 0,1	> 0,1
1	0,63	35,84	62,00	1,53
2	0,13	26,82	72,16	0,89
3	0,3	25,15	70,63	3,92
4	2,71	37,25	55,48	4,56
5	0,63	20,60	60,66	18,11

мікроскопією. Також подальшими напрямками роботи з отриманими колоїдними розчинами у якості їх застосування як МР є дослідження й порівняння магнітних властивостей отриманих розчинів і зразків, отриманих після їх висушування.

Висновки

Методами електроіскрового диспергування та мокрого механічного помелу в кульовому млині із одночасною обробкою ультразвуком отримано п'ять зразків колоїдних розчинів частинок оксидів заліза у дистильованій воді в присутності ДБС.

Найбільш придатним з точки зору розмірного фактору до потреб виготовлення магнітних рідин є колоїдний розчин оксидів Fe у воді, отриманий методом мокрого механічного помелу Fe у кульових млинах із одночасною обробкою ультразвуком. Розчин має найбільший відсоток ультрадисперсної фази та найменший середній розмір частинок, що було показано за допомогою седиментаційного аналізу.

Виходячи з отриманих результатів, рекомендується підібрати більш відповідні параметри проведення ЕІД, для забезпечення зменшення розкиду частинок за розмірами та середнього розміру частинок, що отримуються. При застосуванні методу мокрого механічного помелу в кульових млинах із обробкою ультразвуком рекомендується збільшити час помелу Fe та порошку Fe_3O_4 .

Подяка

Автори висловлюють подяку канд. геол. наук, с.н.с. Інституту геологічних наук НАН України С. М. Ста-

дніченко за допомогу із виконанням детального аналізу гранулометричного складу зразків на лазерному седиментографі Mastersizer 2000.

Перелік використаних джерел

1. V. I. Petrenko, et al. On the impact of surfactant type on the structure of aqueous ferrofluids — 2017. — Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects
2. Rosensweig R. E. Ferrofluids: Introduction — Elsevier Inc. All rights reserved— 2016. — 12 p.
3. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. — 1977. — М.: Атомиздат
4. Papell S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. — Patent USA №3215572, USA Cl.— 1965. — 149 – 2
5. Berkowitz A. E., Hansen M.F., Parker F.T., Vecchio K.S., Spada F.E., Lavernia E.J., Rodriguez R. North-Holland Publishing Company — 2003. — P. 1 – 6 — Journal of Magnetism and Magnetic Materials 245 – 255
6. Berkowitz A. E., Walter J. L. North-Holland Publishing Company — 1983. — P. 75 – 78 — Journal of Magnetism and Magnetic Materials 39
7. Чуистов К. В., Шпак А. П., Перекос А. Е., Рудь А. Д. Уваров В. Н. Малые металлические частицы: способы получения, атомная и электронная структура, магнитные свойства и практическое использование // Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met. — 2003. — т. 4 — сс. 235–269