

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ БЭТ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРОВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ ПОРОШКОВ ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

А.Р. Яруллина

Томский политехнический университет, г. Томск

*Научный руководитель: Суржиков А.П., доктор физ.-мат. наук, профессор,
заведующий кафедрой физических методов и приборов контроля качества*

На свойства конечного продукта, полученного из порошка феррита, значительное влияние оказывают размеры частиц этого порошка. Поэтому для того чтобы добиться необходимых размеров, а, следовательно, и свойств порошка прибегают к дополнительным технологическим операциям, например к механической активации. После ее проведения требуется тщательно контролировать размер частиц порошка феррита.

Ферриты представляют собой химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. Ферриты-шпинели имеют такую же структуру, как и минерал шпинели с общей формулой $MeFe_2O_4$, где $Me - Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Li^{1+}, Cu^{2+}$ [1].

Механическая активация – это изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств материалов под действием механических сил при тонком измельчении. Количественно механическая активация равна изменению свободной энергии системы под действием механических сил [2].

В данной работе при анализе влияния механоактивации на дисперсность литий-цинковых ферритов использовали метод Брюнера, Эммета и Теллера (БЭТ), который является одним из методов определения удельной поверхности частиц.

Базовой основой теории БЭТ является утверждение, что силы, участвующие в процессе конденсации паров, также отвечают за энергию связи при полимолекулярной адсорбции. Скорость конденсации газовых молекул на адсорбционный слой равна скорости испарения их из этого слоя.

К уравнению БЭТ приводит суммирование для неопределенного числа слоев уравнения адсорбционного равновесия каждого слоя:

$$V = \frac{V_m C p}{(p_s - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s} \right]}, \quad (1)$$

где V_m – объем газа, соответствующий образованию монослоя; C – константа; p_s – давление насыщенного газа.

Из термодинамических соображений

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right), \quad (2)$$

где E_1 – теплота адсорбции первого адсорбционного слоя; E_l – теплота перехода газ–жидкость; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

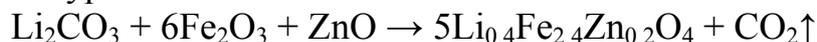
Выражение (2) в линейной форме предстает как

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{p}{p_s}. \quad (3)$$

Определение удельной поверхности методом БЭТ основано на нахождении количества вещества, которое адсорбируется на поверхности твердого тела в условиях образования монослойного покрытия. В качестве адсорбата обычно используют инертные газы, которые не вступают в химическое взаимодействие с поверхностью твердых частиц [3].

Методика эксперимента. В качестве исходных реагентов служили оксид железа Fe_2O_3 , карбонат лития Li_2CO_3 , оксид цинка ZnO . Порошки перед взвешиванием просушивались в сушильном шкафу в течение трёх часов при температуре 200°C .

Соотношение исходных компонентов в реакционной смеси было рассчитано по уравнению



Смешивание реагентов для того чтобы получить литий-цинковый феррит $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ производилось в следующей пропорции

$$\begin{aligned} \text{Li}_2\text{CO}_3 &= 6.63 \% = 3.182 \text{ г}; \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 86.054 \% = 41.306 \text{ г}; \\ \text{ZnO} &= 7.31 \% = 3.51 \text{ г}. \end{aligned}$$

Полученная смесь была разделена на три партии, как показано в табл. 1. Каждая партия пропускалась через мелкое сито по три раза для получения гомогенной смеси исходных реагентов. Затем все партии соединены в одну смесь и снова пропущены через сито три раза.

Для проведения механической активации при различных режимах смесь исходных реагентов была разделена на 4 партии, каждая по 12 грамм. 1 партия – без механической активации, 2 партия – механическая активация в течение 15 минут, 3 – в течение 30 минут, 4 – в течение 60 минут. Механоактивация была произведена в мельнице – активатора планетарного фрикционного типа АГО-2С с использованием размольных стаканов и шаров из нержавеющей стали. Весовое соотношение порошка и шаров в стакане составляло 1:10.

Таблица 1

Соотношение исходных реагентов для $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$

Fe_2O_3	Li_2CO_3	ZnO
1 партия		
13 г.	1 г.	1.1 г.
2 партия		
13 г.	1 г.	1.1 г.
3 партия		
15.306 г.	1.182 г.	1.31 г.

Данные механоактивированные порошки смеси исходных реагентов были использованы для исследования влияния активации на дисперсность методом БЭТ.

Таблица 2

Результаты исследования методом БЭТ

Наименование	Навеска образца, г	Величина удельной поверхности, Суд, m^2/g	Среднее значение величины S_{cp} , m^2/g	D, мкм	Условия тренировки образцов
Fe_2O_3	0,4335	8,74 8,71 8,72	8,72	0,1313	Тренировка проходила при нагревании образца в токе смеси газов (гелий+азот) при 120°C в течение 30 минут
Li_2CO_3	0,2263	1,58 1,49 1,53	1,53	1,8586	
ZnO	0,2364	4,86 5,07 4,94	4,96	0,2156	
не МА $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$	0,1784	8,31 8,38 8,26	8,32	0,1506	
15 мин МА $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$	0,1939	9,17 9,1 9,31	9,2	0,1362	
30 мин МА $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$	0,2054	14,02 14,07 13,93	14,01	0,0894	
60 мин МА $Li_{0,4}Fe_{2,4}Zn_{0,2}O_4$	0,3868	24,82 24,87 24,78	24,82	0,0505	

Средний размер частиц определяли при помощи уравнения

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{ср. уд.}}}, \quad (4)$$

где ρ – плотность образца (Fe_2O_3 – 5,242 г/см³, Li_2CO_3 – 2,11 г/см³, ZnO – 5,61 г/см³); $S_{\text{ср. уд.}}$ – среднее значение величины удельной поверхности.

Для того чтобы определить плотность порошка литий-цинкового феррита пользовались формулой

$$\rho_{\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Li}_{0,4}\text{Fe}_{2,4}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_4}}{\frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \frac{m_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{\rho_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} + \frac{m_{\text{ZnO}}}{\rho_{\text{ZnO}}}} = 4,79 \text{ г/см}^3. \quad (5)$$

Рассчитанные значения по формуле (4) были занесены в табл. 2.

По данным, представленным в табл. 2 можно заметить, что величина удельной поверхности увеличивается при увеличении времени механоактивации, что обусловлено увеличением дефектности частиц и их размера. По рассчитанным данным видно, что средний размер частиц исходной смеси составил 0,1506 мкм, в то время как при механоактивации этот параметр уменьшается в зависимости от времени активации, то есть при 15 мин – 0,1362 мкм; 30 мин – 0,0894 мкм; 60 мин – 0,0505 мкм. Из вышесказанного можно сделать вывод, что с увеличением времени механоактивации увеличивается дисперсность реакционной смеси.

Список информационных источников

1. Большая советская энциклопедия. Ферриты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://enc-dic.com/enc_sovet/Ferrit-93532 10.04.2016.
2. Биленко Л.Ф. Новый справочник химика и технолога. Механическая активация при диспергировании твердых материалов. Сущность механической активации материалов и области ее использования. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimiika_i_tekhnologa/09_protssessy_i_apparat_y_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_I/5252 25.04.2016.
3. Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 1. – С. 77–93.