

УДК 661.635.862:532.135

Л.С. Ещенко, О.В. Понятовский

Белорусский государственный технологический университет

Е.В. Коробко, З.А. Новикова

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАНБ

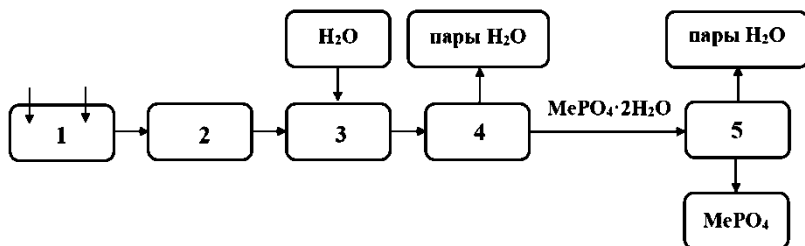
РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭРС

Известно, что электрореологические суспензии (ЭРС) способны обратимо изменять на несколько порядков реологические свойства под воздействием внешнего электрического поля, в результате чего возможно легко управлять их физическим состоянием и использовать как преобразователь электрической энергии в механическую в различных устройствах и технологиях.

Среди многочисленных составов суспензий [1–4], известно использование в качестве дисперсной фазы неорганических соединений, которые показали свою эффективность в электрическом поле. Так, применение фосфатов металлов в ЭРС, определяло активность суспензий в зависимости от их состава и структуры. Из фосфорсодержащих соединений наибольший интерес представляют ортофосфаты поливалентных металлов, отличающиеся рядом специфических свойств, благодаря химической природе ортофосфатного аниона.

Целью данной работы является получение микрокристаллических безводных ортофосфатов алюминия и железа и исследование их электрореологической чувствительности.

Для получения ЭРС использовали AlPO_4 , FePO_4 , синтез которых осуществляли согласно схеме (рисунок 1).



1-приготовление исходных растворов реагентов; 2-гидротермальная кристаллизация гидратированного алюмофосфата или химическое осаждение железofосфата; 3-фильтрация, отмывка; 4-сушка; 5-термообработка.

Рис. 1. – Схема стадий получения наполнителей

Исходными реагентами для получения фосфата алюминия служили $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_3PO_4 . Алюмофосфор содержащий раствор получали растворением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе H_3PO_4 (50 мас.%) при мольном соотношении Al_2O_3 к $\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2,75$. Кристаллизацию гидратированного ортофосфата алюминия из полученного раствора осуществляли при 95 – 97°C и постоянном объеме реакционной массы. Гидратированный ортофосфат железа получали методом химического осаждения при pH 1,0 – 1,1. В качестве реагентов использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Термическую дегидратацию гидратированных ортофосфатов алюминия и железа осуществляли в муфельной печи в политермическом и изотермическом режимах. Химический состав синтезированных соединений определяли на основании результатов химического анализа на содержание основных компонентов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , H_2O). С помощью рентгеновского дифрактометра 08 ADVANCE фирмы BRUKER AXS (Германия) установлен фазовый состав гидратированных и безводных ортофосфатов алюминия и железа. Размер частиц и распределение их по размерам

определяли с помощью лазерного микроанализатора FRITSCH ANALYSETTE 22 (Германия).

Результаты и их обсуждение.

На основании определения содержания основных компонентов в синтезированных ортофосфатах алюминия и железа установлен их состав, соответствующий формулам $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно рентгенофазовому анализу, синтезированные продукты имеют моноклинную структуру, идентичную природным соединениям: метаварисциту $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и фосфосидериту $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для ортофосфатов алюминия и железа характерен полидисперсный состав при размере частиц от 0,1 до 20 и от 0,5 до 50 мкм, соответственно.

Исследование процесса термической дегидратации фосфатов алюминия и железа показало, что отщепление двух молекул воды в изотермических условиях происходит при 100°C в течение 7 часов для фосфата алюминия и 200°C в течение 2 часов для фосфата железа. В политермическом режиме установлен интервал температур обезвоживания фосфата алюминия и железа – в диапазоне 80 – 240°C и 80 – 300°C, соответственно. Для $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характерно образование при термической дегидратации промежуточных фаз переменного состава, которые при температуре термообработки выше 550°C переходят в тридимитоподобную фазу FePO_4 , а выше 700°C – в кварцеподобную фазу. Тридимитоподобная и кварцеподобная фазы образуются и при термической дегидратации $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Они являются стабильными в широком температурном интервале 200 – 1000°C. Следует отметить влияние температуры на количественное соотношение между этими фазами в продуктах термообработки $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что следует из таблицы.

Таблица

Условия получения и состав безводных ортофосфатов алюминия и железа

Состав гидратированного ортофосфата	№ образца	Условия термообработки		Фазовый состав ортофосфата	Преобладающий размер частиц, мкм
		Температура Т, °С	Продолжительность, мин		
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	500	30	*тридимитоподобный, кварцеподобный AlPO_4	3 – 5
	2	700	30	*тридимитоподобный, кварцеподобный AlPO_4	3 – 7
	3	800	30	тридимитоподобный, *кварцеподобный AlPO_4	5 – 10
	4	800	40	тридимитоподобный, *кварцеподобный AlPO_4	5 – 10
	5	900	30	тридимитоподобный, *кварцеподобный AlPO_4	5 – 12
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	700	40	кварцеподобный FePO_4	20 – 50
	7	550	40	тридимитоподобный FePO_4	10 – 20
	8	550	80	тридимитоподобный FePO_4	10 – 30
	9	550	130	тридимитоподобный FePO_4	15 – 30

« * » – преобладающая фаза

Согласно экспериментальным данным, преобладающий размер частиц в зависимости от условий термообработки соответствует 3 – 12 мкм для AlPO_4 и 10 – 50 мкм для FePO_4 (таблица).

В соответствии с полученными данными наработаны образцы безводных ортофосфатов алюминия и железа с тридимитоподобной и кварцеподобной структурами, которые использованы в составе ЭРС. Содержание дисперсной фазы в суспензиях составляло 20 мас.%. В качестве дисперсионной среды использовали трансформаторное масло. Оценку электрореологической чувствительности суспензий при комнатной температуре проводили в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАНБ на ротационном вискозиметре «Rheotest 2.1» при скорости сдвига $17,5 \text{ с}^{-1}$. Критерием оценки ЭР-активности суспензий, характеризующим степень структурирования частиц безводных ортофосфатов алюминия и железа, принято отношение значений напряжения сдвига в электрическом поле к значению напряжения сдвига без поля ($\tau_E/\tau_{E=0}$) (рисунок 2).

Суспензии с частицами AlPO_4 , FePO_4 отличаются ЭР-активностью, несмотря на подобие их структур, аналогичных SiO_2 . Наибольший ЭР-эффект проявляют алюмофосфаты, полученные термообработкой $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 800 – 900°C (образцы № 4,5). Понижение температуры термообработки $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 700 – 500°C (образцы № 1,2) приводит к снижению ЭР-активности ЭРС с частицами AlPO_4 до 50 – 100 Па (рисунок 2а).

Отмечено влияние увеличения продолжительности термообработки на ЭР-активность ЭРЖ с полученными частицами алюмофосфатных наполнителей (образцы № 3,4), что следует из данных, представленных на рисунке 2а.

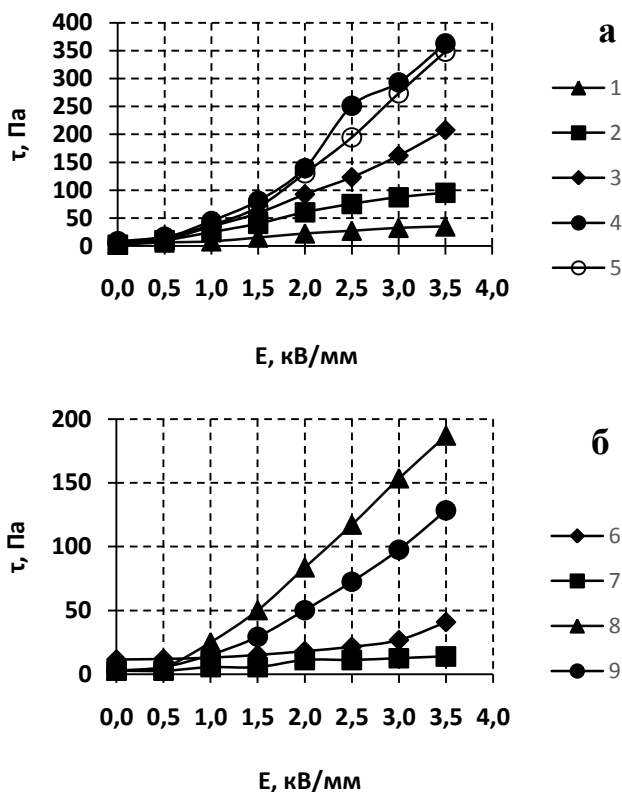


Рис.2. Зависимость напряжения сдвига от напряженности электрического поля ЭРС на основе алюмофосфатов №1-5 (а) и ЭРС на основе железофосфатов №6-9 (б). Нумерация образцов соответствует таблице.

Установлено, что ЭР-активность ЭРС с частицами FePO_4 также зависит от температуры и продолжительности термообработки. Максимальное значение относительного напряжения сдвига – $\tau_E/\tau_{E=0}$, при напряженности электрического поля $E=3,5$ мВ/мм составляет 190 Па для суспензии с частицами образца дисперсного наполнителя №8 (рисунок 2б). Для суспензии с частицами образца

дисперсного наполнителя №7 характерно резкое снижение напряжения сдвига до 14Па, что соответствует условиям термообработки (550°C, 40 минут), при которых, скорее всего, не происходит окончательного формирования тридимитоподобной структуры (таблица). Более низкая ЭР-активность суспензий с частицами образцов дисперсного наполнителя FePO_4 по сравнению с суспензиями с частицами образца дисперсного наполнителя AlPO_4 , по-видимому, связана с различной дисперсностью (таблица). Кроме дисперсности частиц исследуемых фосфатов на электрочувствительность суспензий должны оказывать влияние концентрация дефектов и подвижность входящих в их состав атомов или ионов, что зависит от многих факторов, в том числе и свойств фосфатов, определяемых природой катиона.

Список литературы

1. Исследование влияния состава гидратированных оксидов хрома на их электрореологическую активность / Л.С. Ещенко, Е.В. Лаевская, Е.В. Коробко, Н.А. Бедик // Коллоидный журнал. – 2015. Т. 77, № 3. – С. 311–317.
2. Time stability studies of electrorheological response of dispersions with different types of charge carriers / Korobko E.V., Novikova Z.A., Sermyazhko E.S., Murashkevich A.N., Eshchenko L.S. // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2015. – Vol. 26, № 14. – P. 1782–1788.
3. Получение наполнителей для ЭРС на основе гидратированного ортофосфата алюминия / Л.С. Ещенко, Е.В. Лаевская, Е.В. Коробко, З.А. Новикова // Труды БГТУ, серия химия. – 2015. – № 3. – С. 56–63.
4. Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.В. Коробко, Н.А. Журавский, З.А. Новикова // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 4. – С. 506 – 512.