

2. Sirotkin O. S. *Osnovy innovatsionnogo materialovedeniya* [Fundamentals of materials innovation]. Moscow: INFRA-M, 2011, 158 p (in Russian).
3. Molchan N. V., Fertikov V. I. The density of substances as a result of the interaction of their constituents. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2009, no. 1, pp. 22–29 (in Russian).
4. Molchan N. V., Fertikov V. I. Method of evaluating the reactivity of hydrogen, boron, carbon and nitrogen. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2009, no. 2, pp. 47–56 (in Russian).
5. Molchan N. V., Fertikov V. I. Compressibility of substances and sizes of atoms. *Materialovedenie*, 2011, no. 6, pp. 2–6 (in Russian).
6. Molchan N. V., Fertikov V. I. Determination of Concentration of Electrons for Description of the Structure of Materials, with Sulfides as an Example. *Journal of Materials Sciences and Applications*, 2015, vol. 1, no. 2, pp. 38–44.
7. International Centre for Diffraction Data. *JCPDS PCPDFWIN*, 2002. V. 2.03.
8. *Novyy spravochik khimika i tekhnologa. Osnovnye svoystva neorganicheskikh, organicheskikh i elementoorganicheskikh coedineniy* [The new reference book for chemist and technologist. The basic properties of inorganic, organic and element organic compounds]. St.-Petersburg: Professional, 2007, 1276 p (in Russian).
9. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskiy A. M., et al. *Fizicheskie velichiny: spravochnik* [Physical quantities: reference book]. Ed. by I. S. Grigor'ev, E. Z. Meylikhov. Moscow: Energoatomizdat, 1991, 1232 p (in Russian).
10. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko L. L. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances: reference book]. Ed. by R. A. Lidin. Moscow: Drofa, 2006, 685 p (in Russian).
11. Myuller P., Noyman P., Shtorm R. *Tablitsy po matematicheskoy statistike* [Tables in mathematical statistics]. Moscow: Finansy i statistika, 1982, 278 p (in Russian).
12. Molchan N. V., Fertikov V. I. Concentration of electrons and mechanical properties of substances. *Materialy konferentsii «TestMat-2013»*. Moscow: VIAM, 2013, p. 9 (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

***С. А. Шахов, Е. В. Рогова, Сибирский государственный университет
путей сообщения, г. Новосибирск; У. К. Жапбасбаев, Казахстанско-
Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан***

Ключевые слова: порошок, ультрадисперсная добавка, агрегаты, дезагрегация, ультразвук, кавитация

Key words: powder, ultrafine additive, aggregates, disaggregation, ultrasound, cavitation

Одним из перспективных направлений развития материаловедения является регулирование структурообразования материала посредством введения синтезированных извне ультрадисперсных модификаторов. Номенклатура таких добавок постоянно расширяется [1–5], что обусловлено активным развитием приборной базы и накоплением знаний о синтезе вещества.

Выбор ультрадисперсной добавки и процесса, в результате которого формируется структура материала, определяется назначением конечного продукта и требованиями к его свойствам [6–8]. Однако с точки зрения практического применения есть два фактора, затрудняющих использование ультрадисперсных порошков в качестве модифицирующих добавок в технологической практике. Во-первых, ультрадисперсные порошки как искусственного, так и природного происхождения, как правило, консолидированы в достаточно плотные агрегаты. Во-вторых, независимо от типа связи традиционные методы дезагрегации, связанные с механическим воздействием, не эффективны по отношению к объектам такого класса. Если же разрушить агрегаты из ультрадисперсных частиц не удастся, то активирующее действие введенного компонента существенно снижается, так как не реализованным оказывается основное преимущество ультрадисперсного порошка – возможность образовывать значительное количество контактов при очень небольшом его содержании. Достигнуть улучшения качества конечного продукта за счет дезагрегации дисперсной фазы при получении композиционных материалов можно путем использования ультразвукового воздействия на дисперсные системы, позволяющего создавать мощную кавитацию. Под действием кавитации в локальном масштабе образуются интенсивные микропотоки жидкости и сильные локальные ударные волны, обеспечивающие увеличение температуры до 5000 К и давления до 100 МПа, что приводит к интенсификации массопереноса и существенному изменению параметров обрабатываемой среды [9]. К числу основных факторов, определяющих параметры кавитации, относится интенсивность ультразвука. Поскольку при недоста-

точной интенсивности ультразвука дезагрегация может быть не достигнута [10, 11], с точки зрения эффективности важное значение приобретает правильный выбор параметров ультразвукового излучения, определяющих интенсивность, т. е. амплитуды и частоты колебаний возмущающей границы. Между тем, несмотря на то что ультразвуковая обработка традиционно является наиболее распространенным методом дезагрегации nano- и ультрамалых порошков и в целом оценивается положительно, в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии режимов обработки на эффективность дезагрегации nano- и ультрадисперсных порошков.

Цель работы – установление условий ультразвукового воздействия, обеспечивающих повышение эффективности дезагрегации ультрадисперсных порошков.

Для проведения исследований в качестве среды носителя использовали дистиллированную воду, а в качестве дисперсной фазы – порошок мела. Исследование дисперсного состава проводили на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер-201А». Рабочие составы готовили путем перемешивания порошка в дистиллированной воде. Для проведения диспергирования применяли ультразвуковой технологический аппарат «Волна-М» (модель УЗТА 1,0/22), генерирующий ультразвук мощностью 1000 Вт.

По данным, представленным на рис. 1, можно судить о гранулометрическом составе исходного порошка. Ультразвуковое воздействие способствует разрушению агрегатов; особенно интенсивно это происходит в начальный период воздействия. Дальнейшая обработка в течение 15 мин приводит к дополнительному диспергированию: количество фракций, состоящих из крупных агрегатов, уменьшается. Увеличение продолжительности диспергирования до 30 мин вызывает смещение характерных размеров фракций в область еще меньших размеров. Однако эти смещения незначительны; агрегаты всех размеров сохраняются. Анализ интегральных зависимостей (рис. 2) показывает, что средний размер фракций менее 1 мкм достигает некоторого предельного значения и вследствие волновой природы ультразвука начинает изменяться в диапазоне от 300 до 650 нм. Образующаяся фракция размером менее 200 нм также изменяется, однако ее количество стремится к некоторому пределу, не превышающему 15–20%.

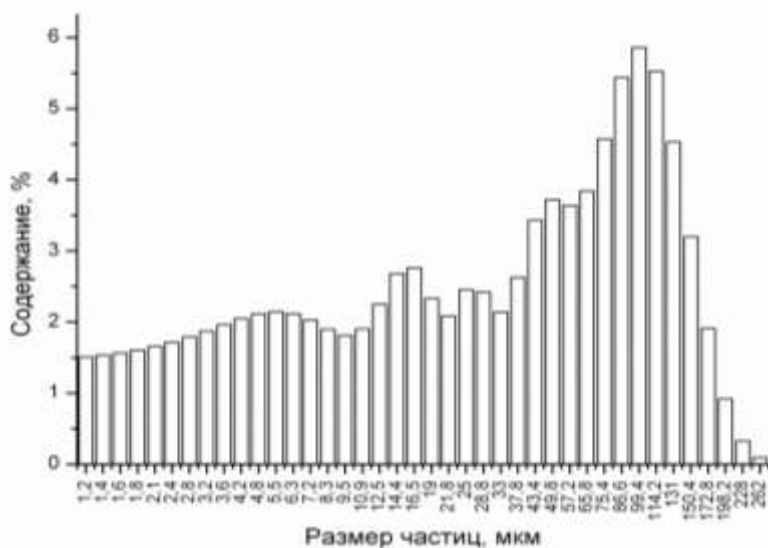


Рис. 1. Гранулометрический состав мела

Существуют достаточно обоснованные представления о механизме ультразвукового диспергирования, согласно которым наряду с параметрами ультразвука определяющим фактором с точки зрения эффективности ультразвуковой дезагрегации является местонахождение газового пузырька. Поскольку агрегаты – это пористые структуры, максимальная эффективность дезагрегации с учетом вышеприведенных рассуждений будет достигаться при кавитационном взрыве газовых пузырьков, расположенных в порах агрегатов. Поэтому задача выбора оптимального режима ультразвукового воздействия на агрегаты из nano- и ультрадисперсных порошков сводится к выявлению зависимости между параметрами ультразвукового воздействия и размерами (радиусом) газового пузырька (поры) в агрегате.

Для определения оптимальных условий ультразвукового воздействия будем считать, что газовый пузырек находится в растворе газа в жидкости, занимающем безграничное пространство и подверженному воздействию переменного во времени давления, т. е. подверженному воздействию ультразвука. При воздействии внешним ультразвуковым

давлением пузырьков при динамическом снижении (увеличении) давления расширяется (сжимается), и в жидкости нарушается статическое равновесие, вследствие чего начинается диффузия газа из жидкости в пузырек (из пузырька в жидкость), а следовательно, изменяется концентрация газа в жидкости (концентрация газа в пузырьке). При этом в начальный момент времени (при $t = 0$) концентрация газа в растворе, равная C_0 , не зависит от координат, за исключением точек поверхности пузырька, где она равна концентрации насыщения C_H , которая в свою очередь определяется давлением $P(t)$ и зависит от времени. Учитывая, что возникающее движение жидкости обладает сферической симметрией, введем сферическую систему координат. Обозначим радиус пузырька через R и совместим центр пузырька с началом сферической системы координат.

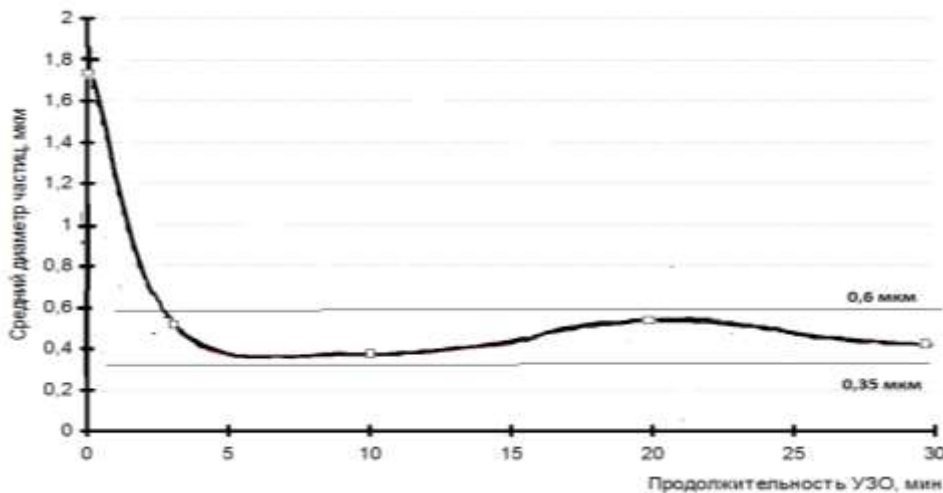


Рис. 2. Изменение дисперсности мела в зависимости от продолжительности ультразвуковой обработки (УЗО)

Экспериментальные данные [12] свидетельствуют о том, что рост пузырька за счет диффузионного процесса происходит в тот момент, когда концентрация газа в жидкости превышает концентрацию насыщения на поверхности пузырька в несколько раз, поэтому для расчетов можно принять $C_0 = 1,5 C_H$.

Применив известное из теории молекулярной физики уравнение конвективной диффузии, позволяющее определить концентрацию газа в любой точке пространства в произвольный момент времени, получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_r \frac{\partial C}{\partial r} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где C – концентрация газа в жидкости; v_r – скорость жидкости, вызванная движением границ пузырька; r – расстояние от центра пузырька до начала сферической системы координат; D – коэффициент диффузии.

Согласно закону Фика, поток массы газа в пузырьке в единицу времени составляет

$$\frac{dm_r}{dt} = 4\pi R^2 D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (2)$$

где m_r – масса газа в пузырьке.

Массу газа в пузырьке можно определить из уравнения

$$m_r = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_r, \quad (3)$$

где ρ_r – плотность газа в пузырьке.

Дополним приведенные выше соотношения уравнением состояния

$$P_r V_r = \frac{m_r}{M} B T, \quad (4)$$

где P_r , V_r – соответственно давление и объем газа внутри пузырька; M – молекулярная масса газа; B – универсальная газовая постоянная; T – температура газа.

Определим плотность газа в пузырьке

$$\rho_r = \frac{M}{BT} P_r. \quad (5)$$

Воспользовавшись обыкновенным дифференциальным уравнением Нолтингга–Непайраса, описывающим развитие газонаполненного пузырька, можно выявить связь давления газа внутри пузырька с параметрами движения окружающей жидкости

$$P_r = \rho \left(RR + \frac{3}{2} R^2 \right) + \frac{2\sigma}{R} - P_n + P(t), \quad (6)$$

где ρ – плотность жидкости; σ – коэффициент поверхностного натяжения границы раздела жидкость – газ; P_n – давление насыщенного пара воды.

Произведя дифференцирование уравнения (3) по времени и используя зависимости (2), (5) и (6), получим следующее дифференциальное уравнение:

$$D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{Mp}{3BT} \left(R^2 R + 7RRR + \frac{9}{2} R + \frac{3}{\rho} \left[\frac{4\sigma}{3R} + P(t) - P_n \right] R + \frac{1}{\rho} \frac{dP(t)}{dt} R \right). \quad (7)$$

Последнее уравнение совместно с уравнением (1) и уравнением неразрывности

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{2v_r}{r} = 0 \quad (8)$$

представляет собой систему дифференциальных уравнений, интегрирование которых при указанных выше начальных и граничных условиях позволяет определить движение границы одиночного газового пузырька, обусловленное действием в жидкости инерционных сил и диффузии. Выполненные расчеты показали, что при частоте 18–22 кГц пузырьки с начальным радиусом от 1 до 10 мкм кавитируют с захлопыванием. Пузырьки с начальным радиусом более 10 мкм не захлопываются, а совершают сложные колебания, при которых частота собственных колебаний пузырька близка к частоте вынужденных колебаний ультразвукового излучателя. Процесс колебаний для пузырьков с начальным радиусом более 50 мкм не является кавитационным. По-видимому, это связано с тем, что начальный радиус пузырьков становится больше резонансного, который, по нашим расчетам, при частоте 18–22 кГц составляет 40–50 мкм. Таким образом, в кавитации участвуют пузырьки с начальным радиусом менее 10 мкм, а пузырьки с начальным радиусом более 10 мкм совершают сложные колебания и, достигая резонансных размеров, всплывают на поверхность.

По данным расчетов, чем меньше гидростатическое давление P_0 в шликере, тем меньше критическое давление $P_{кр}$, при превышении которого местным звуковым давлением пузырек начинает резко расти – жидкость разрывается, возникает кавитация. Соответственно, с уменьшением давления $P_{кр}$ уменьшается и критический радиус $R_{кр}$ – так называемый нижний порог кавитации. В результате диапазон кавитирующих пузырьков по радиусу расширяется, что дает возможность большему числу пузырьков захлопнуться и тем самым интенсифицировать процессы дегазации, диспергирования и разрушения структуры. Таким образом, уменьшение гидростатического давления (т. е. вакуумирование) позволяет снизить нижний порог пузырьков по размерам (см. таблицу). При этом для возникновения кавитации при вакуумировании требуется меньшая мощность ультразвука [13].

Радиус пузырьков, соответствующий резонансной частоте, при различных значениях гидростатического давления и частоты ультразвука

Гидростатическое давление P_0 , Па	Радиус пузырьков, $R \cdot 10^{-6}$ м, при частоте ультразвука		
	18 кГц	22 кГц	44 кГц
1000	37	32	19
10000	68	57	30
100000	205	170	85

Полученные результаты дают основание сделать следующие выводы:

ультразвуковая обработка не обеспечивает гомогенизацию ультрадисперсных модификаторов – наибольший эффект наблюдается на начальном этапе ультразвукового воздействия (не более 3–5 мин). Эффективность дезагрегации порошков при частоте 18–44 кГц не превышает 20%;

для разрушения обладающих низкой степенью дефектности частиц величина энергии взрыва кавитационного пузырька, как правило, недостаточна. Эффективность дезагрегации

ультрадисперсных порошков можно повысить при обработке в условиях пониженного гидростатического давления;

для реализации всего потенциала, которым обладают нано- и ультрамалые объекты, необходим поиск новых комбинированных способов диспергирования, например, основанных на использовании ультразвука в сочетании с ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 224 с.
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – P. 1–29.
3. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.
4. Лотов В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // *Известия ТПУ*. – 2007. – Т. 311, № 3. – С. 84–88.
5. Фаликман В. Р. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве строительных материалов // *Строительные материалы*. – 2013. – № 9. – С. 77–81.
6. Баженов Ю. М., Королев Е. В. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. – 2007. – № 2. – С. 17–22.
7. Лукутцова Н. П. Наномодифицирующие добавки в бетон // *Строительные материалы*. – 2010. – № 9. – С. 101–104.
8. Hanehara S., Ichikawa M. Nanotechnology of cement and concrete // *Taiheiyo Cement Kenkyu Hokoku*. – 2001. – № 141. – P. 47–58.
9. Агранат Б. А., Гудович А. П., Нежевенко Л. Б. Ультразвук в порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 168 с.
10. Шахов С. А., Рудая Т. Л., Ключникова Н. С. Выбор параметров ультразвуковой активации вяжущего при приготовлении бетонов и растворов // *Известия вузов. Строительство*. – 2011. – № 10. – С. 29–33.
11. Круглицкий Н. Н., Ничипоренко С. П., Симуров В. В. Ультразвуковая обработка дисперсных глинистых материалов. – Киев: Наукова думка, 1971. – 200 с.
12. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. – М.: Издательство иностранной литературы, 1956. – 726 с.
13. Погодина-Алексеева К. М. Ультразвук в машиностроении и металлургии. – М.: Знание, 1957. – 210 с.

REFERENCES

1. Andrievskiy R. A., Ragulya A. V. *Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow: Akademiya, 2005, 224 p (in Russian).
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, pp. 1–29.
3. Gusev A. I., Rempel' A. A. *Nanokristallicheskie materialy* [Nanocrystalline materials]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 224 p (in Russian).
4. Lotov V. A. Nanodispersnyye sistemy v tekhnologii stroitel'nykh materialov i izdeliy [Nanodisperse systems in technology of construction materials and products]. *Izvestiya TPU*, 2007, vol. 311, no. 3, pp. 84–88 (in Russian).
5. Falikman V. R. Nanomaterialy i nanotekhnologii v proizvodstve stroitel'nykh materialov [Nanomaterials and nanotechnologies in production of construction materials]. *Stroitel'nye materialy*, 2013, no. 9, pp. 77–81 (in Russian).
6. Bazhenov Yu. M., Korolev E. V. Nanotekhnologiya i nanomodifitsirovanie v stroitel'nom materialovedenii. Zarubezhnyy i otechestvennyy opyt [Nanotechnology and nanomodification in construction materials science. Foreign and domestic experience]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova*, 2007, no. 2, pp. 17–22 (in Russian).
7. Lukuttsova N. P. Nanomodifitsiruyushchie dobavki v beton [Nanomodifying additives in concrete]. *Stroitel'nye materialy*, 2010, no. 9, pp. 101–104 (in Russian).
8. Hanehara S., Ichikawa M. Nanotechnology of cement and concrete. *Taiheiyo Cement Kenkyu Hokoku*, 2001, no. 141, pp. 47–58.
9. Agranat B. A., Gudovich A. P., Nezhevenko L. B. *Ul'trazvuk v poroshkovoy metallurgii* [Ultrasound in powder metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 168 p (in Russian).
10. Shakhov S. A., Rudaya T. L., Klyuchnikova N. S. Vybor parametrov ul'trazvukovoy aktivatsii vyazhushchego pri prigotovlenii betonov i rastvorov [The choice of parameters of ultrasound activation of the binder in the preparation of concrete and mortar]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, 2011, no. 10, pp. 29–33 (in Russian).
11. Kruglitskiy N. N., Nichiporenko S. P., Simurov V. V. *Ul'trazvukovaya obrabotka dispersnykh glinistyykh materialov* [Ultrasound treatment of dispersed clay materials]. Kiev: Naukova dumka, 1971, 200 p (in Russian).
12. Bergman L. *Ul'trazvuk i ego primenenie v nauke i tekhnike* [Ultrasound and its application in science and technology]. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoy literatury, 1956, 726 p (in Russian).
13. Pogodina-Alekseeva K. M. *Ul'trazvuk v mashinostroenii i metallurgii* [Ultrasound in mechanical engineering and metallurgy]. Moscow: Znanie, 1957, 210 p (in Russian).