

## ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ МОНТМОРИЛЛОНИТОСОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ ОРЕНБУРЖЬЯ

**Проведен дисперсионный анализ монтмориллонитосодержащей глины Оренбуржья, основанный на ситовом анализе, седиментации и оптической микроскопии. Установлено, что разделение исследуемой глины по двум фракциям целесообразно. Из мелкодисперсной фракции при оптимизации режимов синтеза возможно получение микропористой керамики высокой плотности и прочности.**

**Ключевые слова:** монтмориллонитосодержащая глина, дисперсионный анализ, седиментация, фракция.

Дисперсионный анализ монтмориллонитосодержащих глин Оренбуржья необходим для разработки технологий получения керамических материалов с заданными свойствами из дешевого местного сырья. Химический и фазовый составы определены ранее [1].

В настоящее время не существует универсального метода дисперсионного анализа, который может быть применен ко всем порошковым материалам. В каждом случае необходимо выбирать способ анализа дисперсной системы в зависимости от физико-химической природы порошков. Обычно дисперсность выражается функцией распределения размеров частиц и удельной поверхностью порошка. К прямым методам дисперсионного анализа относится непосредственное измерение размеров частиц с помощью микроскопии, к косвенным – гравитационная седиментация, позволяющая оценивать «площадь поверхности» непористых частиц» [2,3].

Метод седиментации базируется на законах движения твердых сферических частиц в вязкой среде при условии независимости их движения. Если частицы велики по сравнению с размерами молекул среды и длинами их свободного пробега, а расстояния между частицами и удаление от стенок сосуда значительно больше их размеров, то скорость частицы  $x$  определяется действием силы тяжести и сопротивлением среды, в конечном счете, числом Рейнольдса [2]. Для ламинарного течения  $Re \ll 1$ , в нашем случае  $Re \sim 0.06$ , следовательно, в первом приближении можно использовать формулу Стокса:

$$v = 2R^2g(\rho_1 - \rho) / 9\eta$$

здесь  $g$  – ускорение свободного падения,  $R$  – размер частицы,  $\eta$  – динамическая вязкость среды,  $\rho_1, \rho$  – плотность частиц и среды.

Скорость падения в жидкости частиц неправильной формы может существенно отличаться от скорости сферических, поэтому порошки с резко

анизометрическими формами частиц методами седиментации изучать не рекомендуется. Частицы минералов природных глин, имеют, как правило, изометрические формы, и за размер частицы можно принять диаметр эквивалентной по скорости падения сферической частицы (стоксовские размеры).

Для анализа дисперсного состава глины использовали метод электрофотоседиментации – определение размеров частиц путем измерения коэффициентов оптической плотности  $D$  во времени  $t$  для суспензии определенной концентрации. Анализ зависимостей  $D(t)$  позволяет получить информацию о размерах и количественных соотношениях частиц [2-4]. Оптическая плотность (поглощательная способность) раствора определяется по формуле:

$$D = \lg(I_0/I) = \xi C l$$

где  $\xi = qn$ ;  $n$  – концентрация частиц,  $q$  – эффективное сечение поглощения (площадь частицы), пропорциональное вероятности поглощения кванта света;  $C$  – концентрация суспензии,  $l$  – толщина слоя.

По отношению скоростей уменьшения оптической плотности  $V_i = -dD_i/dt_i$  для различных участков спектральных кривых  $D(t)$  можно определить относительные размеры осевших частиц  $s_i$ . По отношению значений времени на каждом участке  $t_i$  – оценить «весовой коэффициент» каждой группы частиц.

Для выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера и получения адекватных результатов необходимо выполнение следующих условий: 1) использование монохроматического света, 2) равномерное распределение частиц и одинаковый характер взаимодействия между ними в растворе [5,6]. Выполнение второго условия труднодостижимо из-за неоднородности частиц по размерам, форме, плотности и цвету. Однако полуколичественные оценки соотношений размеров и содержания частиц сделаны после тщательной обработки

ки методик эксперимента с учетом ограничения их применения. Для исследования растворов использовали фотометрический метод (колориметр типа КФК-2). При одинаковых фазовых и химических составах частиц, концентрациях раствора С и толщинах слоев l изменение оптической плотности dD определяется количеством частиц и их размерами. Экспериментальные исследования проведены в следующем порядке.

1. Гранулометрический анализ подситовых фракции порошков, результаты которого представлены в таблице 1.

В монтмориллонитосодержащей глине преобладают две фракции, начиная с 0.63 мм. Необходи-

Таблица 1. Гранулометрический состав глины

Размеры частиц, мм	1-0,63	0,63-0,16	0,16-0,04	<0,04
Содержание, % (масс.)	1	68	30	1

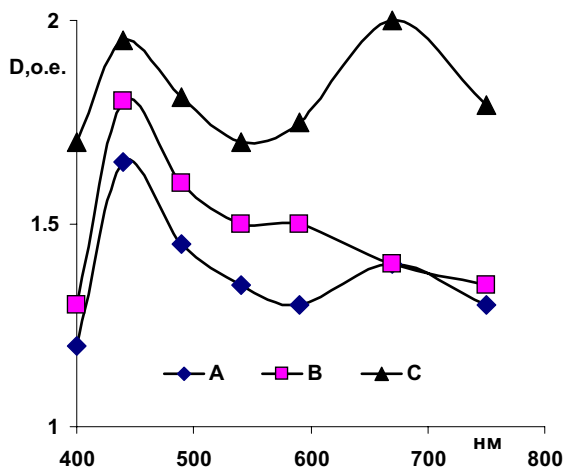


Рисунок 1. Спектры поглощения водных растворов для фракций А(0.63-0.16 мм), В(0.16 -0.04 мм) и С (менее 40 мкм)

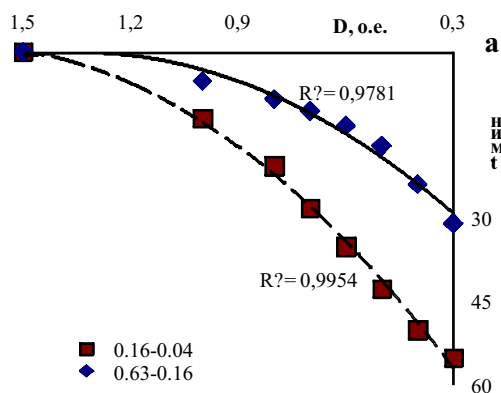


Рисунок 2. Седиментационные кривые для порошков нативной глины (а); результаты дисперсионного анализа (б)

мо отметить, что на результатах существенно сказывается агрегация мелких частиц, неизбежная при сухом расसेве, поэтому ситовый анализ не дает надежной информации о содержании тонкодисперсных частиц размером менее 40 мкм. Кроме того, остается неизвестным распределение частиц по размерам внутри каждой из фракций. Для максимальной дезинтеграции необходима достаточно вязкая среда, хорошо смачивающая частицы. Согласно [2,3], из всех исследованных жидкостей только вода обладает универсальной способностью к дезагрегации порошков, особенно кварца, бентонита и корунда. Эффективная дезагрегация наблюдается при содержании воды, обеспечивающей толщину прослоек воды порядка 100 монослоев (0.02-0.03 мкм).

2. Анализ спектров поглощения растворов глиняных порошков различных фракций; определение значений  $\lambda_{max}$ , при которых параметры D и e достигают максимума.

Спектры поглощения, полученные для водных растворов с концентрацией частиц С=1% (масс.), приведены на рис.1. Оптическая плотность раствора фракции С имеет максимальную плотность и два максимума. Тонкодисперсные частицы фракции С в воде образуют мутную среду, интенсивно рассеивающую свет. Очевидно, фракция содержит в большом количестве частицы, соизмеримые с длиной волны. Известно, что если частицы меньше 0.2л, то образуются мутные среды, интенсивно рассеивающие свет согласно закону Рэлея:  $I \sim 1/\lambda^4$  [6]. Седиментацию суспензии фракции С не наблюдали. Для растворов фракций А и В наблюдается максимум значений D при  $\lambda=420$  нм; причем лучше он выражен для крупной фракции А.

3. Дисперсионный анализ глины.

Для фракций А и В (0.63-0.16 и 0.16-0.04 мм) наблюдается линейная зависимость коэффициентов оптической плотности от концентрации в пре-

делах от 0.6 до 6% D(C). С целью увеличения времени осаждения частиц использовали 20%-ный (масс.) раствор соли NaCl в дистиллированной воде, седиментацию вели при комнатной температуре. Аппроксимируя данные методом наименьших квадратов, построили седиментационные кривые нативных порошков, описываемые полиномиальными функциями с высокой достоверностью (рис.2а). Видно, что время осаждения частиц крупной фракции до 0.3 в два раза меньше.

В нативных порошках в воде идет активная деагрегация, в течение первых 2 минут кривые слабо разделяются. Затем начинает доминировать процесс осаждения частиц и на кривых можно выделить линейные участки, соответствующие разным скоростям, по длине этих участков определены весовые доли каждой группы частиц (рис.2б). В обеих фракциях выделены три группы частиц (1, 2, 3). В фракции А частицам с относительными диаметрами  $s_A$  1.0, 0.2 и 0.1 (400, 80 и 40 мкм), соответствует объемная доля  $v_A$  0.45, 0.35 и 0.2. Фракция В содержит частицы с относительными размерами 0.25, 0.15, 0.1 и весовыми долями 0.6, 0.3, 0.1. Отношение средне-

статистических диаметров частиц составило  $s_A/s_B = 1.7$ , а удельных поверхностей порошков – 0.65.

Методами количественной оптической микроскопии (произвольной секущей и площадей) определены средние размеры частиц в обеих фракциях. При выборке 1000 измерений средняя погрешность составила около 10%. Установлено, что диаметры частиц фракции А изменяются в пределах от  $400 \pm 50$  до  $40 \pm 5$  мкм. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом седиментации, однако седиментация оказывается более чувствительным и статистически достоверным способом исследования распределения отдельных групп частиц внутри фракции.

Вывод: Получена полезная информация о фракциях глинистых порошков как о дисперсных системах, что существенно поможет отработке режимов синтеза керамики. Можно при одних и тех же режимах синтеза, используя различия в значениях удельных поверхностных энергий нативных фракций, расширить спектр микроструктур керамики, различающихся размерами пор и зерен, прочностью межзеренных границ.

07.09.11

**Список литературы:**

1. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2010г.- №6 (112).-С.113-118.
2. Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Наука, 1980, -344 с.
3. Ходаков Г.С. Современные методы измерения дисперсности промышленных порошков и суспензий. //Заводская лаборатория.- 1988.-№7.-С.12-17.
4. Каныгина О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики. – Бишкек, КРСУ.-2003.-192с.
5. Коузов П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. М.: Химия, 1971.
6. Ремизов А.Н., Поталенко А.Я. Курс физики, М.: Дрофа, 2004, 720 с.

Сведения об авторах:

**Каныгина Ольга Николаевна**, декан физического факультета

Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: onkan@mail.ru

**Кравцова Ольга Сергеевна**, ассистент кафедры общей физики

Оренбургского государственного университета

**Анисина Инга Николаевна**, аспирант кафедры общей физики

Оренбургского государственного университета, e-mail: anisina-inga@yandex.ru

**Четверикова Анна Геннадьевна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Оренбургского государственного университета, доцент, e-mail: KR-727@mail.ru

**Сальникова Елена Владимировна**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии

Оренбургского государственного университета, доцент, e-mail: salnikova\_ev@mail.ru

**Достова Татьяна Максимовна**, студентка Оренбургского государственного университета

**Ткаченко Анна Анатольевна**, студентка Оренбургского государственного университета

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13

**Kanygina O. N., Kravtsova O.S., Anisina I.N., Chetvertikova A.G., Salnikova E.V., Dostova T.M., Tkachenko A.A.**

**Dispersive analysis MONTMORILLONITE-CONTAINING of clay of Orenburzhye**

The dispersive analysis montmorillonite-bearing clay of Orenburzhye, based on screen fractionation, sedimentation and optical microscopy is carried out. It is established that division of investigated clay on two fractions is expedient. From low-dispersed fractions by optimization of modes of synthesis probably reception of microporous ceramics of high density and durability.

Key words: montmorillonite-bearing clay, the dispersive analysis, sedimentation, fraction.