

УДК 762:621:135.2:548.73

## **ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ДИСПЕРГУВАННЯ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПОРОШКОВИХ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ГРУНТІВ**

**Дубровська Г.М., к.х.н., професор, Бутенко Т.І., к.т.н., Ющенко С. Л.**

Черкаський державний технологічний університет

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализів дослідован фазовий состав и структура порошков грунта и тугоплавких соединений. Показано влияние ультразвукового диспергирования на размеры областей когерентного рассеивания и микродеформаций в процессе пробоподготовки при проведении исследований методом атомно-абсорбционного анализа.

Investigation of the phase composition and the structure of soil and refractory compounds powders was performed by x-ray phase and x-ray structure analyses. Influence of ultrasonic dispergation on the sizes of regions of coherent dispersion and mikrodeformation in the process of the preparation of test during conducting of researches by the method of atomic-absorption analysis was shown.

Технологічний процес ультразвукового диспергування (УЗД) порошків є одним із засобів інтенсифікації процесу розчинення та підвищенню ступеня вилучення важких металів в електроліт, оскільки призводить до збільшення питомої поверхні частинок. Особливий інтерес використання УЗД представляє при використанні сучасних аналітичних методів контролю складу різнофазних порошкових тугоплавких матеріалів, які використовуються в умовах зростаючих вимог до пробопідготовки об'єктів, для усунення недоліків існуючих методик та обмежень на проведення елементного аналізу. Узагальнення літературних даних по різних способах підготовки порошкових матеріалів указує на фактори, що є визначальними при проведенні аналізу: тривалість аналізу, необхідність застосування еталонів, можливість втрати металів у вигляді летких сполук, похибки на стадії розкладу проби, витрати реактивів та необхідність хімічного посуду, десорбція домішок у присутності окислювача і т. ін.

Мета даної роботи – вивчити фазовий склад та структурні характеристики тугоплавких матеріалів (на прикладі SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Донецький НТЦ «Реактив-електрон»)) та порошків ґрунту Черкаського регіону після ультразвукової дії, що змінює не тільки стан поверхні, а й дисперсність об'єктів дослідження при елементному аналізі методами атомно-абсорбційної спектрофотометрії та лазерної мас-спектрометрії. Задачі дослідження – виявлення впливу частоти та інтенсивності дії ультразвуку на зміну ступеня аморфності та кристалічної структури порошків.

Фізична природа процесу розповсюдження ультразвукових коливань як пружних збурень, що поширюються у твердих тілах, зумовлює виникнення механічних деформацій стиснення та зсуву. В процесі подрібнення проби нагромаджується надмірна енергія, що приводить до появи густої сітки міжфазних та міжзеренних границь, які грають роль каналів прискореної дифузії для молекул розчинника. Це приводить до різкого збільшення швидкості розчинення проб, отже до скорочення тривалості пробопідготовки. В той же час дія УЗК на систему порошок–розчинник–екстрагент супроводжується інтенсивним перемішуванням і диспергуванням досліджуваного матеріалу в результаті кавітації і зіткнення частинок з великою швидкістю (~ 150 м/с), протіканням звукохімічних реакцій, що дозволяє інтенсифікувати процес підготовки об'єктів.

В атомній абсорбційній спектрофотометрії (ААС) при аналізі порошкових проб найбільш трудомісткою є стадія переведення матеріалу у розчин з мінімальною втратою елементів, що визначаються [1]. Метод вилучення елементів важких металів у розчин для ААС залежить від форми їх знаходження у порошковому матеріалі.

Залежності впливу параметрів ультразвуку, тривалості обробки та зміни мікрогеометрії поверхні досліджуваних об'єктів до і після дії УЗК на ступінь вилучення важких металів у розчин визначають максимальні ступені вилучення при визначенні рухливих форм важких металів в тугоплавких сполуках та ґрунтах за відсутності кавітаційної ерозії поверхні частинок.

Рентгенофазовий та структурний аналіз порошків здійснювали на дифрактометрії ДРОН-3М з випромінюванням  $\text{CuK}\alpha$ . Дослідження проводилися з використанням пакета прикладних програм для візуалізації, попередньої обробки та обслуговування архіву рентгенограм для виконання сервісних функцій “Проведення якісного рентгенофазового аналізу (ідентифікація рентгенограм матеріалів невідомого складу)” (м. Санкт-Петербург), в тому числі використовувалися дані міжнародної картотеки YCRDS-ASTM [2]. За результатами рентгенофазового аналізу порошків тугоплавких матеріалів та ґрунту встановлена присутність таких фаз:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CH})_6$ ,  $\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na-N-Al-Si-O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CH})_6$  та ін., з'ясовано, що ультразвукове диспергування незначно впливає на зміну фазового складу зразків (табл. 1, 2).

**Таблиця 1. Фазовий склад порошків тугоплавких сполук до та після УЗД**

d, Å					
$\text{Al}_2\text{O}_3$			$\text{SiC}$		
Розраховані значення		Табличні значення	Розраховані значення		Табличні значення
До УЗК	Після УЗК		До УЗК	Після УЗК	
3,4903	3,4821	3,479	2,498	2,509	2,51
2,5499	2,5541	2,552	2,144	2,149	2,17
2,3761	2,3785	2,379	1,535	1,535	1,54
2,0864	2,0850	2,085	1,312	1,310	1,31
1,7416	1,7389	1,74	1,257	1,256	1,26
1,6036	1,6041	1,601	1,08	1,08	1,09
1,4049	1,4043	1,404	0,95	0,98	1,00
1,3746	1,3744	1,374	0,87	0,85	0,89

Крім фазового складу порошків ґрунту та тугоплавких сполук вивчені структурні характеристики частинок до та після дії ультразвуку. Фізичну напівширину ліній ( $\beta$ ) розраховували по відповідних значеннях інтегральної ( $B$ ) та інструментальної ( $b$ ) напівширини рентгенівської лінії (рис. 1, 2):  $\beta = B^2 - b^2$ .

Фізичне розширення рентгенівських ліній розраховували за формулою:

$$\beta = \frac{m \cdot n}{\int M(x)N(x)dx},$$

що визначається розмиттям  $m$ , яке зумовлене розміром області когерентного розсіювання (ОКР)  $D$ , а також мікродеформацією ґратки  $n$ , викликаної мікронапруженнями  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$ :

$$m = \frac{0,94\lambda}{D \cos \Theta}; \quad n = 4 \left( \frac{\Delta a}{a} \right) \operatorname{tg} \Theta$$

Тут  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівських променів;  $\Theta$  – кут відбиття;  $d$  – міжплощинна відстань;  $M(x)$  і  $N(x)$  – функції розподілу ОКР та мікрдеформація решітки [3,4].

**Таблиця 2. Фазовий склад порошків ґрунту до та після УЗД**

Розраховані значення		Табличні значення							
d, Å									
До УЗК	Після УЗК	Mg <sub>2</sub> Si	SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	(Mg, Fe)SiO <sub>3</sub>	Ca*Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	CaO
4,193	-	-	4,24	-	-	4,2	-	-	-
-	3,712	3,7	-	-	-	3,75	-	-	3,676
3,305	3,351	-	3,35	-	3,36	-	3,245	3,35	3,33
3,209	3,221	3,2	-	3,24	3,2	3,21	-	3,18	-
2,438	2,459	-	-	2,45	-	-	2,489	-	-
2,261	2,279	2,25	-	2,21	-	-	2,188	-	2,28
2,114	2,127	-	-	-	2,11	-	-	-	-
1,966	1,975	-	-	-	1,96	1,965	-	1,96	-
1,815	1,817	-	1,82	1,87	-	-	-	-	1,88
1,662	1,671	-	-	-	-	1,67	1,678	-	-
1,534	1,541	1,59	-	1,51	1,53	-	-	-	1,53
1,376	1,381	-	-	-	-	-	-	-	1,38
1,367	1,37	-	-	-	-	-	1,36	1,37	-
1,283	1,289	1,3	-	-	1,28	-	-	-	-

Розрізнення внесків в розширення рентгенівських ліній за рахунок розміру ОКР та величини деформації у загальному випадку є складним завданням, для розв'язання якої існують спеціальні методики. Якісна оцінка розмірів ОКР та величини мікрдеформацій решітки проводиться на основі зміни кутової залежності фізичного розширення під впливом цих факторів: на малих кутах дифракції  $\Theta$  переважним у розширення дифрактометричних ліній буде внесок, зумовлений розмірами ОКР, а на великих – внесок від деформації решітки. При наближеному визначенні розміру ОКР та величини мікрдеформацій можна користуватися формулами:

$$D = \frac{k_1 \lambda}{\beta_1 \cos \theta_1}, \quad \frac{\Delta a}{a} = k_2 \beta_2 \operatorname{ctg} \theta_2,$$

де  $\theta_1$  і  $\beta_1$  – кут ковзання та розширення лінії з малими індексами дифракції, а  $\theta_2$  і  $\beta_2$  – лінії з великими індексами відбиття.

Дія ультразвуку призводить до появи дефектів кристалічної будови матеріалів, внаслідок чого з'являються мікрдеформації. Ультразвукове диспергування порошків ґрунту та тугоплавких матеріалів в процесі пробопідготовки сприяє появі дефектності кристалічної структури. Це пов'язано з необхідністю більш повного вилучення елементів при атомно-абсорбційному спектрофотометричному визначенні їх вмісту. Відомо, що при збільшенні мікронапружень одиничні дефекти переходять до групових, що супроводжується розділенням об'єму кристала стінками дислокацій [3].

I, у.о.

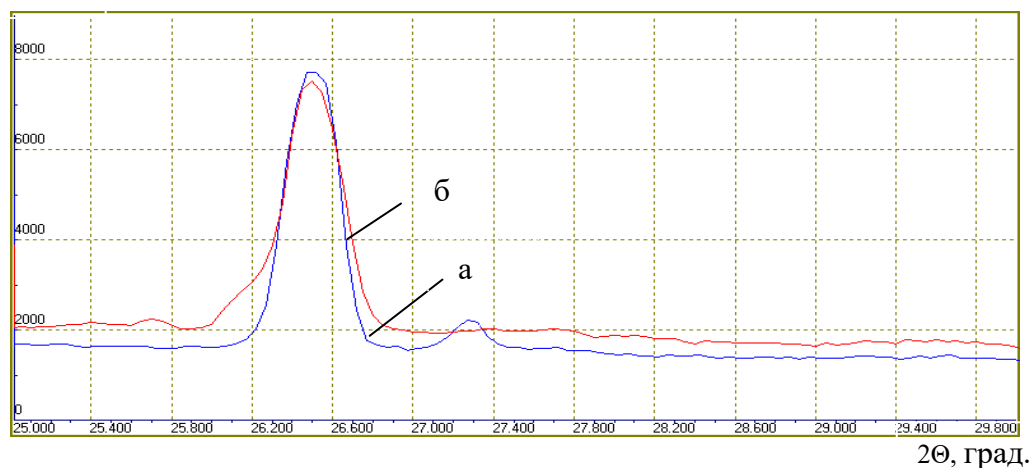


Рис.1. Зміна ширини піків ( 100% SiO<sub>2</sub> ) на дифрактограмах зразків ґрунту до УЗД (а) та після УЗД (б)

Величину мікрдеформацій можна пов'язати з густиною дислокацій, які, очевидно, є основним дефектом кристалічної будови [4]:

$$\rho = 5,5 \cdot 10^{15} \beta_2^2 \text{ctg}^2 \Theta_2$$

Розрахунки ОКР та мікронапружень носять наближений характер, оскільки були розраховані по одній лінії (табл. 3).

I, у.о.

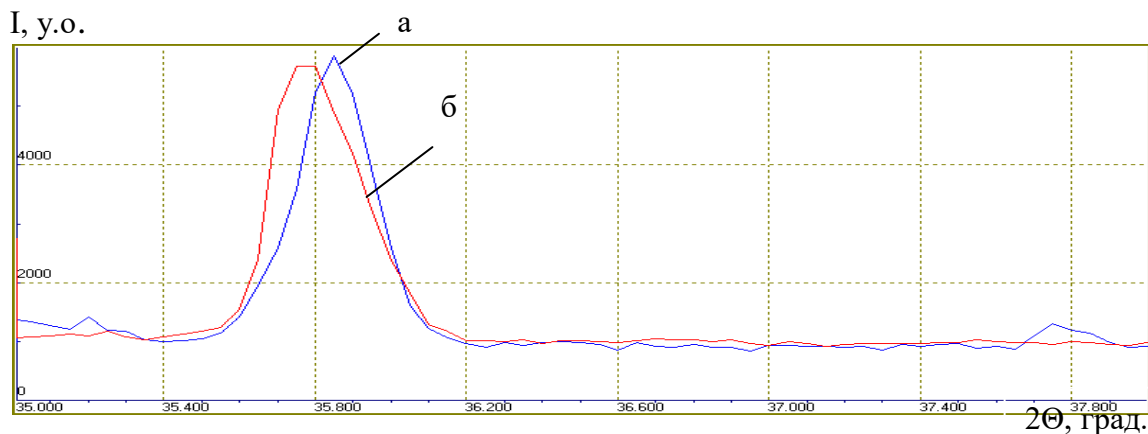


Рис. 2. Порівняння ширини піків (100 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на дифрактограмах зразків до УЗД (а) та після УЗД (б)

Таблиця 3. Структурні характеристики порошків ґрунтів до та після УЗД

Фаза	До УЗК	Після УЗК
------	--------	-----------

	$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$	D, м	$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$	D, м
SiO <sub>2</sub>	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$24,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$15,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

**Таким чином,** розробка багатоцільових методик атомно-абсорбційної спектрофотометрії та лазерної мас-спектрометрії по визначенню вмісту хімічних елементів у багатокомпонентних пробах органічного та неорганічного походження передбачає визначення оптимальних умов для максимально повного вилучення елементів. Використання УЗК прискорює процес розчинення проби порошкових матеріалів у розчині з утворенням розвинутого рельєфу поверхні, що сприяє збільшенню ступеню вилучення домішкових хімічних елементів. В даній роботі вивчено структурні характеристики частинок порошоків тугоплавких матеріалів та ґрунтів до та після дії УЗК, в результаті чого встановлено зменшення ОКР з одночасним збільшенням мікронапружень кристалічної ґратки порошоків та збільшення ступеня аморфності в процесі інтенсифікації пробопідготовки при визначенні концентрації важких металів у пробах методами атомно-абсорбційної спектрофотометрії та лазерної мас-спектрометрії. Спосіб пробопідготовки із використанням УЗК дозволить забезпечити підвищення продуктивності аналітичного контролю, покращити метрологічні характеристики (точність та вірогідність результатів досліджень) шляхом збільшення виходу елементів, що аналізуються, у розчин при забезпеченні високої гомогенності проби, що зменшить тривалість проведення аналізу і розширить область застосування ААС.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Дубровська Г.М., Бутенко Т.І., Григор'єва Г.В. Переваги і можливості атомно-абсорбційної спектрофотометрії та лазерної мас-спектрометрії при контролі елементного складу порошкових матеріалів // Вісник ЧДТУ. – 2004. – №2. – С. 96-100.
2. Миркин Л.И. Справочник по РСА поликристаллов./ М.: Физматиздат. – 1961. – 803 с.
3. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннографический анализ. – М.: Металлургия, 1979. – 366 с.
4. Миркин Л.И., Уманский Я.С. Исследование состояния кристаллической решетки и плотности дислокаций при фазовых превращениях в сталях // Физика металлов и металловедение. – 9, вып. 6.-С. 897-902.