

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭРС

Л. С. Ещенко¹, О. В. Понятовский¹,
Е. В. Коробко², З. А. Новикова²

¹Белорусский государственный технологический
университет, г. Минск

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск

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 (рис. 1). Исходными реагентами для получения фосфата алюминия служили

$\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_3PO_4 . Алюмофосфорсодержащий раствор получали растворением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе H_3PO_4 (50 мас.%) при мольном соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2,75$. Кристаллизацию гидратированного ортофосфата алюминия из полученного раствора осуществляли при 95–97 °С 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 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

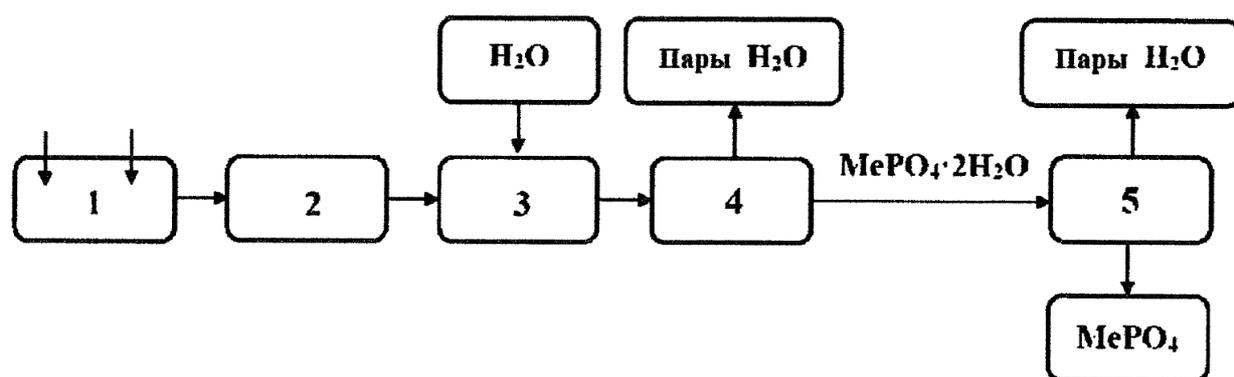


Рис. 1. Схема стадий получения наполнителей: 1 – приготовление исходных растворов реагентов; 2 – гидротермальная кристаллизация гидратированного алюмофосфата или химическое осаждение железософосфата; 3 – фильтрация, отмывка; 4 – сушка; 5 – термообработка

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 орто-

фосфатах 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 °С в течение 7 ч для фосфата алюминия и 200 °С в течение 2 ч для фосфата железа. В политермическом режиме установлен интервал температур обезвоживания фосфата алюминия и железа в диапазоне 80–240 °С и 80–300 °С 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 °С переходят в тридимитоподобную фазу FePO_4 , а выше 700 °С – 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 °С. 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.

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 НАН Беларуси 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 ($\tau_E/\tau_{E=0}$) (рис. 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 $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ (образцы № 4, 5). Понижение температуры термообработки $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $700\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ (образцы № 1, 2) приводит к снижению ЭР-активности ЭРС с частицами AlPO_4 до $50\text{--}100 \text{ Па}$ (рис. 2, а).

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 $E = 3,5 \text{ мВ/мм}$ составляет 190 Па для суспензии с частицами образца дисперсного наполнителя № 8 (рис. 2, б).

Для суспензии с частицами образца дисперсного наполнителя № 7 характерно резкое снижение напряжения сдвига до 14 Па , что соответствует условиям термообработки ($550 \text{ }^\circ\text{C}$, 40 мин), 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).

Условия получения и состав безводных ортофосфатов алюминия и железа

Состав гидратированного ортофосфата	Номер образца	Условия термообработки		Фазовый состав ортофосфата	Преобладающий размер частиц, мкм
		Температура Т, °С	Продолжительность, мин		
AlPO ₄ ·2H ₂ 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	5-0
	5	900	30	тридимитоподобный, *кварцеподобный AlPO ₄	5-12
	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

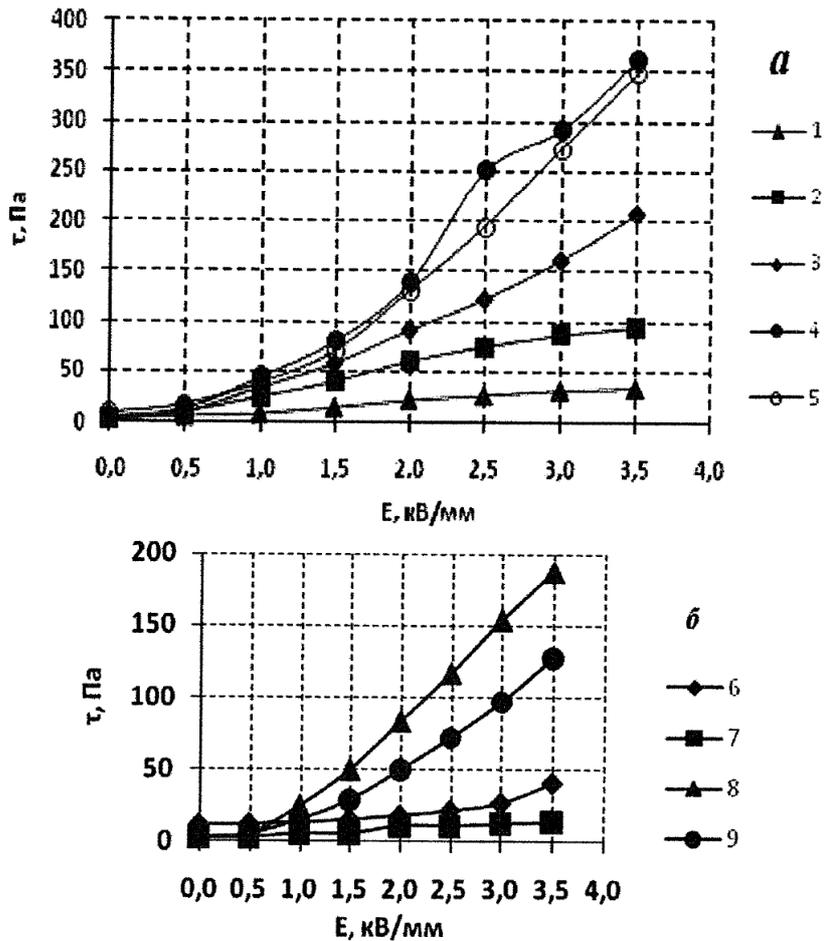


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от напряженности электрического поля ЭРС на основе алюмофосфатов № 1–5 (а) и ЭРС на основе железофосфатов № 6–9 (б). Нумерация образцов соответствует таблице

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.

Литература

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 / E. V. Korobko, Z. A. Novikova, E. S. Sermiyazhko, A. N. Murashkevich , L. S. Eshchenko // 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 // Тр. БГТУ. Сер. 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.