

# 07

## Исследование энергосберегающего процесса диспергирования цемента в среде гелия

© О.В. Клявин<sup>1</sup>, Н.Н. Аруев<sup>1</sup>, Ю.М. Чернов<sup>1</sup>, А.С. Дринберг<sup>2</sup>, В.Ю. Федоров<sup>1</sup>, В.В. Шпейзман<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский проектный институт лакокрасочных материалов и пигментов с опытным производством, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: klyavin@mail.ioffe.ru, shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2013 г.)

Проведено исследование процесса дробления промышленного цемента в среде гелия в сравнении со средой воздуха. Была произведена сортировка частиц исходного сырья по размерам частиц. Получены и проанализированы кривые выделения гелия в области  $T = 20\text{--}1200^\circ\text{C}$  из исходного сырья и после его дробления на воздухе и в гелии. Обнаружено влияние характера адсорбции молекул воды на частицах сырья цемента до и после его дробления на воздухе и в гелии на вид кривых выделения из них гелия.

### 1. Введение

Исследование процесса дробления промышленного цемента в среде гелия показало [1,2], что эта среда обеспечивает получение наноразмерных частиц цемента при резком сокращении времени и энергии его дробления по сравнению со средой воздуха. Эти результаты были получены на основе использования физических закономерностей явления дислокационно-динамической диффузии (ДДД) — динамического проникновения частиц внешней среды в твердые тела в процессе их пластической деформации и разрушения по движущимся в них дефектам (например, дислокациям) [3–9]. Полученные данные позволили использовать этот механизм при изучении трибологических свойств материалов для получения из них нанопорошков.

Цель настоящей работы — исследование порошков промышленного цемента при различных режимах их дробления в среде гелия в сравнении со средой воздуха. Эксперименты были выполнены на промышленном цементе (марка М400) при его дроблении на шаровой мельнице типа МК-1 в течение 5 и 10 ч. На магнитном резонансном масс-спектрометре МИ-9301 были получены кривые выделения гелия из исходного сырья и порошков, дробленных на воздухе и в гелии при их нагреве с постоянной скоростью  $13^\circ\text{C}/\text{min}$  в течение  $\sim 1.5$  h в области температур  $T = 20\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Измерялось также содержание гелия в этих порошках, размеры их частиц (прибор Coulter-4), а также характер адсорбции на них молекул воды.

### 2. Экспериментальные результаты

На масс-спектрометре было измерено содержание  $^4\text{He}$  ( $N, \text{at/g}$ ) в исходном порошке цемента (сырье) в зависимости от размеров его частиц. Для этого порошок сырья пропускать через сито с различным размером

его ячеек (0.5 и 0.04 mm). В порошке сырья с размером частиц, меньшим 0.04 mm, количество атомов гелия составляло  $N = 3 \cdot 10^{14} \text{ at/g}$ , с частицами  $< 0.5 \text{ mm}$   $N = 4.5 \cdot 10^{14} \text{ at/g}$ , с частицами  $> 0.5 \text{ mm}$ , оставшимися после просеивания через сито с крупными ячейками,  $N = 4.7 \cdot 10^{14} \text{ at/g}$ . Доля полученных частиц разных размеров в просеянном сырье составила: 2, 96 и 2% в указанном порядке. Увеличение количества гелия с ростом размеров частиц сырья обусловлено повышением в них числа различного типа ловушек атомов гелия. Это связано с тем, что сырье представляет смесь различных компонент (известняк, глина, а также добавки — гипс и др.). При уменьшении размеров частиц порошка цемента происходит уменьшение числа содержащихся в них компонент и, как следствие, количества в них атомов гелия. На рис. 1 приведены зависимости доли  $F = N/N_0$  выделившегося гелия (где  $N_0$  — исходное его количество) от температуры для различных размеров частиц сырья. Видно, что кривая 1 для максимальных размеров частиц сырья сдвинута в сторону более высоких температур по сравнению с кривыми 2, 3 для

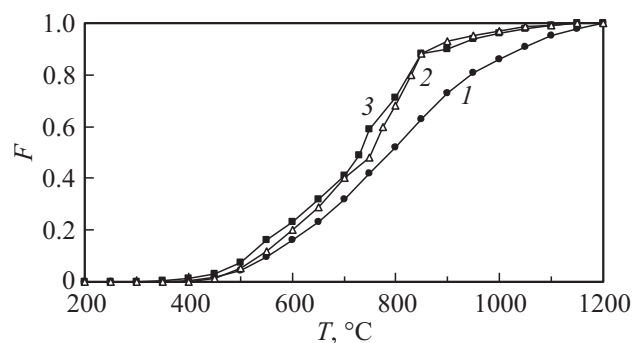
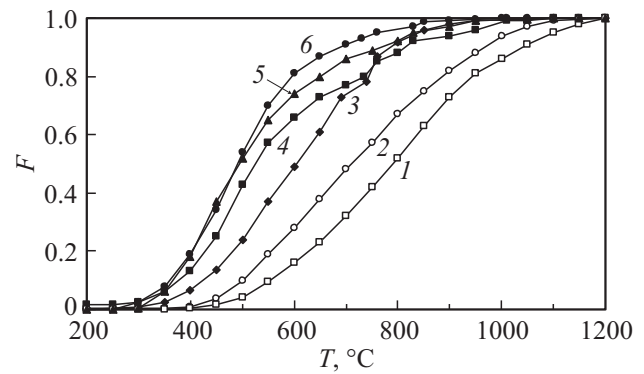
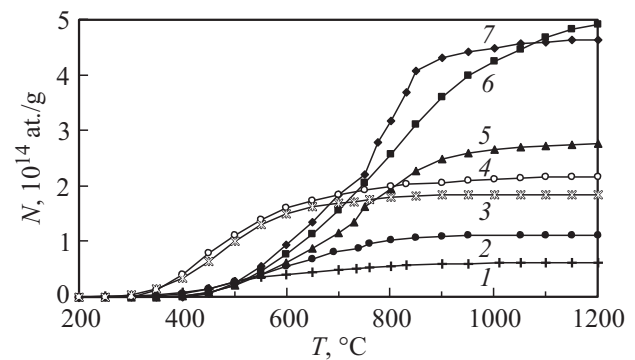


Рис. 1. Зависимости доли  $F$  выделившегося гелия от температуры для сырья с размером частиц  $> 0.5$  (1),  $0.5\text{--}0.04$  (2),  $< 0.04 \text{ mm}$  (3).

более мелких частиц. Это связано с тем, что число, глубина и характер ловушек атомов гелия в частицах больших размеров существенно выше по сравнению с малыми размерами частиц. Для последних обе кривые 2, 3 практически совпадают и сдвинуты в сторону более низких температур. Анализ типов ловушек атомов гелия (дислокации, поры, межзеренные границы и др.) в порошке цемента с различным размером и химическим составом его частиц требует дальнейших исследований. Далее были получены зависимости доли  $F$  выделенных атомов гелия от температуры (отношение количества гелия, выделившегося при нагреве сырья до температуры  $T$ , к общему его количеству при достижении максимальной температуры нагрева  $T = 1200^\circ\text{C}$ ) для сырья с различным размером частиц и дробленого на воздухе и в гелии в течение 5 и 10 h (рис. 2). Как видно, кривые 1, 2 для недробленого сырья с большими размерами частиц располагаются в области более высоких температур по сравнению с кривыми для порошков дробленых в среде воздуха (кривые 3, 4) и гелия (кривые 5, 6). Размеры частиц после дробления на воздухе в течение 10 h составляли  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ , а в гелии 5–10 nm, т. е. в 100 раз меньше, чем в среде воздуха. Расположение по температуре всех полученных кривых коррелирует с размерами частиц порошков (ср. кривые 1–6). Чем меньше размер частиц порошков, тем ниже область температур, в которых располагаются все кривые. Прочность на сжатие наноразмерного цемента оказалась в два раза выше прочности цемента из исходного сырья [2]. Исследование зависимостей количества ( $N$ , at/g) атомов гелия от температуры в частицах порошков различных размеров для сырья и после его дробления на воздухе и в гелии дало следующие результаты (рис. 3). Минимальное количество гелия содержится в порошке цемента дробленого на воздухе в течение 10 h (кривая 1). При этом монотонное выделение гелия фиксируется, начиная с  $T \sim 400^\circ\text{C}$ . Для порошка, дробленого в течение 5 h на воздухе, количество гелия сохраняется на более высоком уровне, и кривая 2 идет выше кривой 1. Для порошков, дробленых в гелии в течение 5 и 10 h, порядок расположения кривых сохраняется как и для среды воздуха, но кривые 3, 4 идут выше кривых 1, 2, и выделение гелия для них начинается при  $T \sim 300^\circ\text{C}$ . Это обусловлено увеличением содержания атомов гелия в частицах порошков при их дроблении в среде гелия. Иная картина наблюдается в случае недробленого сырья с различным размером частиц порошка (кривые 5–7). Все три кривые располагаются значительно выше кривых для случая после дробления порошков на воздухе и в гелии (кривые 1–4), а характер кривых изменяется. Они носят немонокотонный характер, особенно для кривой 7 (частицы с размером 0.5–0.04 mm, количество которых в сырье достигает 96%). Количество атомов гелия в порошках цемента, дробленых в гелии, оказалось примерно в три раза больше (кривые 3, 4), чем дробленых на воздухе (кривые 1, 2). Это происходит благодаря интенсивному динамическому проникновению атомов гелия в частицы порошков в процессе их дроб-



**Рис. 2.** Зависимости доли  $F$  выделившегося гелия от температуры для сырья с размером частиц  $> 0.5 \text{ mm}$  (1), исходного сырья (2); после его дробления в среде воздуха в течение 5 (3), 10 h (4) и в гелии в течение 5 (5) и 10 h (6).



**Рис. 3.** Зависимости количества выделившегося гелия  $N$  от температуры для сырья дробленого в среде воздуха в течение 10 (1), 5 h (2) и в среде гелия в течение 10 (3), 5 h (4); для исходного сырья с размером частиц  $< 0.04$  (5),  $> 0.5$  (6) и 0.5–0.04 mm (7).

ления. Достижение наноразмерности частиц порошка происходит при заполнении зарождающихся и движущихся в них дефектов (например, дислокаций) атомами гелия в процессе дробления. Это приводит к остановке дефектов и, как следствие, к резкому облегчению процесса разрушения (охрупчиванию) частиц и достижению их наноразмерности. Масс-спектрометрические измерения количества молекул воды в порошке сырья, дробленого на воздухе, показали, что оно в два раза больше, чем дробленого в гелии (время дробления 5 h). Следовательно, гелий „сушит“ поверхность частиц порошков, что облегчает выход из них молекул воды. Вычисление энергии активации десорбции молекул воды ( $E$ , kcal/mol) подтвердило полученный результат. Для этого одна порция недробленого порошка сырья подвергалась тряске в среде гелия, а другая дроблению в той же среде в течение 5 h. Полученные порошки нагревались с постоянной скоростью до  $T = 500^\circ\text{C}$  и строились зависимости количества выделенной воды от температуры. По наклону полученных кривых определялись значения энергии активации десорбции молекул воды. Для порошка, прошедшего тряску в гелии, это зна-

чение составляет  $E = 12 \text{ kcal/mol}$ . Это — классическое значение  $E$  для физически адсорбированных молекул воды по Аррениусу [10]. Для порошка сырья, дробленого в гелии, величина  $E$  имела три значения. Первое и второе значение были получены при первичном нагреве дробленого порошка:  $E = 8$  и  $15 \text{ kcal/mol}$  (два наклона кривых). Они соответствуют значениям энергии физической адсорбции молекул воды со слабой и более сильной водородной связью с поверхностью частиц порошка сырья. При вторичном нагреве того же порошка, дробленого в гелии, значение  $E = 20 \text{ kcal/mol}$ , что обусловлено дальнейшим упрочнением водородной связи молекул воды. Полученный результат позволяет предположить, что характер адсорбции молекул воды на поверхности частиц порошков до и после их дробления в среде воздуха и гелия оказывает влияние на интенсивность и характер выделения из них атомов гелия и вид всех кривых на рис. 1–3.

### 3. Заключение

Полученные в работе результаты показывают, что процесс выделения атомов гелия из порошка цемента, дробленого в среде воздуха и гелия, носит различный характер. Он определяется размерами частиц исходного сырья и типом среды, в которой происходит дробление порошков. Способ получения нанопорошковых материалов в среде гелия может быть использован в промышленном масштабе при минимальной модернизации современного мельничного оборудования, необходимой для многократного использования гелия при дроблении.

### Список литературы

- [1] О.В. Клявин, А.С. Дринберг, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **54**, 5, 1019 (2012).
- [2] О.В. Клявин, Н.П. Аруев, Б.С. Болтенков, А.О. Поздняков, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **56**, 2, 326 (2014).
- [3] O.V. Klyavin, N.P. Likhodedov, A.N. Orlov. Progr. Surf. Sci. **33**, 4, 259 (1990).
- [4] О.В. Клявин. ФТТ, 35, 3, 313 (1993).
- [5] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **49**, 9, 1590 (2007).
- [6] О.В. Клявин, В.И. Николаев, Б.И. Смирнов, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **50**, 8, 1402 (2008).
- [7] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 10, 1503 (2009).
- [8] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **52**, 9, 1758 (2010).
- [9] О.В. Клявин, В.И. Николаев, О.Ф. Поздняков, Б.И. Смирнов, Ю.М. Чернов, В.В. Шпейзман. ФТТ **52**, 12, 2366 (2010).
- [10] Д.С. Сайко, В.В. Ганжа, С.А. Титов, И.Н. Арсеньев, А.В. Косточенко, С.А. Солдатенко. ЖТФ **79**, 12, 86 (2009).