

Зіновій ЯРЕМКО, Любов ФЕДУШИНСЬКА

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА РЕОЛОГІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Львівський національний університет імені Івана Франка

Узагальнено результати використання моделей для опису просторової структури та в'язкості дисперсних систем. Показано як можна кількісно оцінити основні параметри комірчастої моделі: загальну кількість місць (розміри комірки) та сили зчеплення між частинками в одичному контакті.

В умовах науково-технічного прогресу існує постійна потреба у створенні нових матеріалів з властивостями, не притаманними для природних матеріалів. До таких матеріалів належать кераміка та композити. Хоча технологічні процеси виготовлення цих матеріалів відрізняються між собою, в основу формування їхніх властивостей покладено єдиний принцип композиційності та оптимізації структури матеріалів [1]. Одним із шляхів реалізації цього принципу є формування просторово однорідних багатофазових високодисперсних структур, які потім перетворюють у твердофазові матеріали. Структурування покладено в основу перетворення дисперсних систем у матеріали з необхідними механічними та фізико-хімічними властивостями. Здатність дисперсних систем до утворення просторових структур широко використовують у різноманітних технологічних процесах — від виготовлення зубної пасти до синтезу унікальної кераміки космічного призначення.

Структурування у дисперсних системах зумовлене самовільними процесами зчеплення частинок, які приводять до зменшення вільної енергії системи та утворення просторових структур. Тип просторових структур визначають за видом контактів, які формуються між частинками (рис. 1). За Ребіндером [2] розрізняють зворотні та незворотні за міцністю структури.

Для незворотних за міцністю просторових систем характерна наявність фазових контактів, які після руйнування не можуть повністю відновитися (рис. 1, в). Фазові контакти формуються під час конденсації метастабільних розчинів і розплавів шляхом виділення нової фази. Якщо нова фаза має кристалічну будову, то такі просторові структури називають кристалізаційними на протигагу аморфним утворенням. Характерною особливістю кристалізаційних структур є виникнення під час їхнього формування внутрішніх напружень внаслідок направленою росту кристаликів, пов'язаних між собою у жорстку структуру. Наявність таких напружень зу-

мовлює зниження міцності матеріалів, тому на ранніх стадіях росту кристалів прагнуть уникнути зростання окремих кристаликів шляхом вібраційного руйнування чи додавання поверхнево-активних речовин. Кристалізаційним утворенням фазових контактів формують властивості металів, їхніх сплавів, кераміки, бетонів.

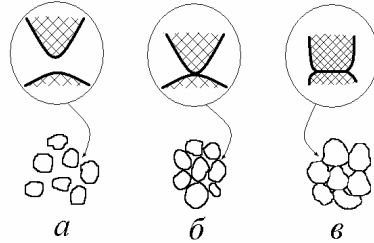


Рис. 1. Основні типи контактів між частинками за Ребіндером: зворотні коагуляційні контакти з прошарком (а) і без прошарку (б) дисперсійного середовища та незворотні фазові контакти (в).

Зворотні за міцністю структури відновлюють свою міцність після руйнування та виникають у дисперсних системах з коагуляційними і некоагуляційними контактами між частинками через прошарки дисперсійного середовища (рис. 1, а) або без нього (рис. 1, б). В [3] показано, що можуть існувати просторові структури, які одночасно містять змішані (типу а і б) контакти між частинками. Модельні дослідження топологічної структури однакових сферичних частинок засвідчили, що в околі вибраної частинки є частинки, які мають безпосередній контакт і частинки, які хоча і є близько, але не перебувають у безпосередньому контакті. Для вільного насипання однакових сферичних частинок на повітрі знайдено, що в околі вибраної частинки перебувають у середньому 10.8 ± 0.6 частинок, з них 5.9 ± 0.3 мають безпосередній контакт, а 4.9 ± 0.3 розділені прошарком повітря товщиною, яка приблизно дорівнює одній десятій частки радіуса частинок [3].

Важливою механічною характеристикою матеріалу є його міцність P_c , величина якої визначає здатність матеріалу протистояти руйнуванню під дією зовнішніх сил. Для широкого класу дисперсних структур величину P_c визначають за силою зчеплення в одиничному контакті F_i та кількістю таких контактів n на одиниці поверхні руйнування. В адитивному наближенні маємо [4]

$$P_c = \sum_{i=1}^n F_i \approx n \cdot F, \quad (1)$$

де F — середня сила зчеплення в контакті, величина якої залежить від типу контакту. Величини F і n можна оцінити теоретично та експериментально. Оскільки під час руйнування зворотної за міцністю структури контакти можуть відновлюватися, то кращим наближенням для міцності структури може бути [5]

$$P_c = n^2 \cdot F. \quad (2)$$

У першому наближенні для не дуже пористих структур можна прийняти, що [4]

$$n = \frac{1}{4r^2}, \quad (3)$$

де r — радіус частинок.

Очевидно, що просторова структура будь-якої дисперсної системи неоднорідна і в ній трапляються ділянки різної щільності. Тому можна очікувати, що кількість контактів довільно вибраної частинки з сусідніми (координаційне число) буде коливатися навколо деякого середнього значення. Такий розподіл координаційного числа можна розглядати як ймовірність знаходження певного числа частинок у 12 (координаційне число в системі з найщільнішим укладанням частинок) можливих місцях навколо довільно вибраної частинки [6]. Таку залежність дає формула Бернуллі

$$P(K) = \frac{12!}{K!(12-K)!} \left(\frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^K \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^{12-K}. \quad (4)$$

Тут $P(K)$ — ймовірність знаходження K сусідніх частинок у 12 можливих місцях навколо довільно вибраної частинки; K — координаційне число; φ і φ_m — реальне та максимально можливе об'ємне наповнення дисперсної системи.

Якщо частинки мають безпосередній контакт між собою, то для їхнього найщільнішого укладання максимально можливе об'ємне наповнення $\varphi_m = 0.74$. Якщо між частинками існують прошарки дисперсійного середовища товщиною δ , то величини φ та φ_m у рівнянні (4) треба замінити на їхні ефективні значення

$$\varphi_e = \varphi_1 \left(1 + \frac{\delta}{2r} \right)^3, \quad (5)$$

$$\varphi_{me} = \varphi_{m1} \left(1 + \frac{\delta}{2r} \right)^3, \quad (6)$$

де φ_1 та φ_{m1} — реальне та максимально можливе об'ємне наповнення дисперсної системи у разі наявності між частинками прошарку дисперсійного середовища. У цьому випадку вважають, що для найщільнішого укладання частинок $\varphi_{me} = 0.74$. Для шорстких частинок можна також використати рівняння (5) і (6), прийнявши, що товщина прошарків дисперсійного середовища δ дорівнює подвійній висоті виступів на поверхні.

Описуючи властивості просторової структури, використовують середнє значення координаційного числа \bar{K} , яке знаходять за рівнянням

$$\bar{K} = \sum_{K=1}^{12} P(K) \cdot K = \frac{12\varphi_e}{\varphi_{me}} = 16,2\varphi_e, \quad (7)$$

Кількість контактів однієї частинки, які руйнуються у разі паралельного переміщення шарів дисперсної системи, n_1 дорівнює $1/6 \bar{K}$, тобто

$$n_1 = \frac{\bar{K}}{6} = \frac{16,2\varphi_e}{6} = 2,7\varphi_e. \quad (8)$$

Кількість однакових сферичних частинок n_2 радіусом r на одиниці площі поверхні визначають за рівнянням

$$n_2 = \left(\frac{3\varphi_e}{4\pi \cdot r^3} \right)^{2/3}. \quad (9)$$

Тоді кількість контактів частинок n на одиниці площі поверхні, які руйнуються, дорівнює

$$n = n_1 \cdot n_2 = \frac{2\varphi_e^{5/3}}{r^2}. \quad (10)$$

Для $\varphi_e \approx 0,29$ результати, одержані за формулами (3) і (10), збігаються. Отож, кількість контактів частинок на одиниці площі залежить від об'ємного наповнення дисперсної системи та радіуса частинок.

Характеризуючи просторову структуру дисперсних систем, крім середнього координаційного числа \bar{K} , використовують його середньоквадратичне відхилення σ^2 , яке визначають за формулою

$$\sigma^2 = \frac{\varphi_e}{\varphi_{me}} \left(1 - \frac{\varphi_e}{\varphi_{me}} \right). \quad (11)$$

Залежності середнього координаційного числа та його середньоквадратичного відхилення від об'ємного наповнення для різних співвідношень півтовщини прошарку дисперсійного середовища до радіуса частинок показано на рис. 2.

Із залежності середньоквадратичного відхилення координаційного числа від об'ємного наповнення системи можна зробити важливий висновок про відтворюваність властивостей дисперсних систем. Зі збільшенням співвідношення півтовщини прошарків дисперсійного середовища до радіуса частинок відтворюваність властивостей дисперсних систем різко зменшується, бо суттєво зростає чутливість середньоквадратичного відхилення координаційного числа до зміни об'ємного наповнення системи, тобто $d(\sigma^2)/d\varphi_e$ збільшується. Ймовірно, цим можна пояснити факт низької відтворюваності властивостей матеріалів, виготовлених із високодисперсних порошків [7, 8].

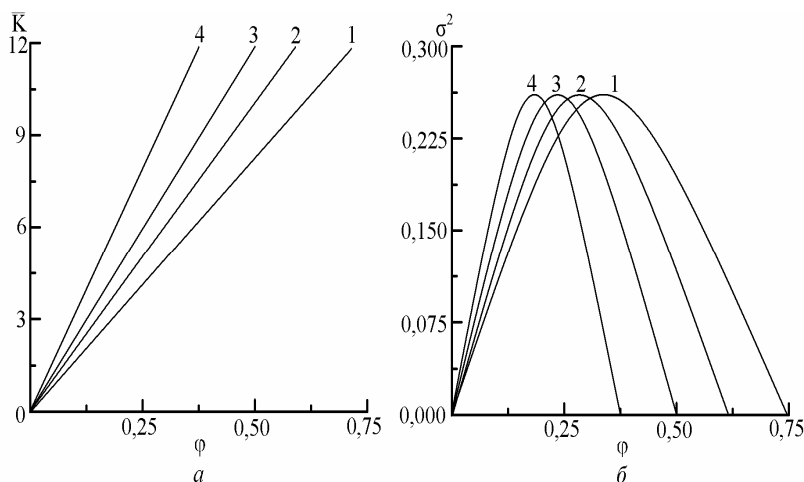


Рис. 2. Залежності середнього координаційного числа \bar{K} (а) та його середньоквадратичного відхилення σ^2 (б) від об'ємного наповнення дисперсних систем ϕ для різних співвідношень півтовщини дисперсійного середовища до радіуса частинок $\delta/2r$: 0 (1); 0.25 (2); 0.5 (3) і 1 (4).

Значний вплив на міцність просторової структури має сила зчеплення в одиничному контактi. Природа сил та їхня далекоюсяжність є визначальними чинниками, які впливають на міцність структури. Характер сил, які діють у тонких прошарках між частинками, детально розглянуто у багатьох експериментальних і теоретичних працях та узагальнено у монографії [9].

Формування заданої просторової структури та регулювання властивостей дисперсних систем є актуальним завданням сучасної фізико-хімічної механіки. Одним із методів, який активно використовують для вивчення структури дисперсних систем, є реологічний метод. Реологія – наука, яка вивчає деформації і плинність суцільних середовищ, які виявляють пружні, пластичні та в'язкі властивості у різних поєднаннях. Для концентрованих дисперсних систем найчастіше трапляються два типи реологічних кривих, зображених на рис. 3.

Описуючи такі системи, використовують комплекс величин, які характеризують їхню міцність і поведінку під навантаженням: P_T – умовна межа течії; P_r – межа міцності незруйнованої структури; P_m – межа міцності повністю зруйнованої структури; P_K – істинна межа течії; P_s – межа міцності пружно-крихкого руйнування системи; η_0 , η_m , η_e – максимальна (у разі незруйнованої структури), мінімальна (у разі повністю зруйнованої структури) та ефективна в'язкість системи відповідно.

Відомо багато моделей в'язкості дисперсних систем, критичний аналіз яких подано у [10]. Там само зазначено, що застосування моделей до опису реологічних властивостей дисперсій часто обмежується тими системами, для яких ці моделі одержали. Переважно використовують комірчасті моделі, але наразі залишається відкритим питання про розміри комірок

[11]. Для опису результатів мікрореологічних досліджень використовують далекосяжні поверхневі сили [12], проте застосування цього підходу обмежене.

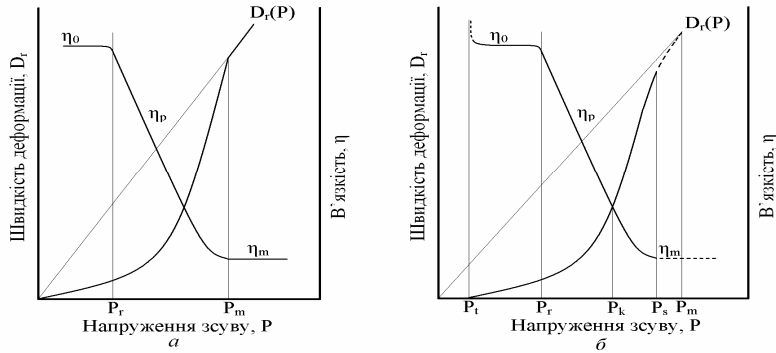


Рис. 3. Повні реологічні криві рідиноподібних (а) та твердо- подібних (б) дисперсних систем.

Перспективними є дослідження, спрямовані на вивчення закономірностей агрегації дисперсних систем і на розробку методів регулювання їхніх структурно-механічних властивостей у цих умовах. Тому результати реологічних досліджень дисперсних систем найкраще аналізувати на підставі формалізованого підходу, який використовує переваги комірчастих моделей і враховує енергію міжчастинкових взаємодій у системі. Суть цього підходу полягає у введенні двох уточнень до відомого рівняння в'язкості Айнштайна, яке використовують для розбавлених суспензій за відсутності взаємодії між частинками. Перше уточнення враховує зменшення об'єму дисперсійного середовища зі збільшенням концентрації дисперсних частинок, друге — взаємодію між частинками. У цьому випадку відносна в'язкість дисперсій η_r (відношення в'язкості дисперсної системи до в'язкості дисперсійного середовища) описують рівнянням [13]

$$\eta_r = 1 + 2\psi \cdot \exp\left(\frac{D}{P}\right), \quad (12)$$

де P — напруга зсуву у разі течії дисперсії у динамічних умовах; ψ і D — статистично усереднені об'ємний і структурно-силовий параметри системи, відповідно.

Під час течії дисперсії відбувається багаторазове руйнування та відновлення контактів між частинками, тому експериментально знайдені об'ємний та структурно-силовий параметри мають усереднені значення.

Зменшення об'єму дисперсійного середовища внаслідок збільшення вмісту твердої фази враховує об'ємний параметр системи ψ , який визначають за відношенням кількості місць N_s , зайнятих дисперсними частинками, до кількості вільних місць $N_0 - N_s$ у системі

$$\psi = \frac{N_s}{N_0 - N_s}, \quad (13)$$

де N_0 — загальна кількість місць у комірчастій моделі системи, які можуть займати частинки.

Відносна об'ємна частка твердої фази у цьому випадку дорівнює відношенню місць комірчастої моделі, зайнятих частинками дисперсної фази N_s , до загальної кількості можливих місць N_0 . Значення N_s і N_0 обчислюють за формулами

$$N_s = \frac{3\varphi}{4\pi \cdot r^3}, \quad (14)$$

$$N_0 = \frac{3\varphi_t}{4\pi \cdot (r + \delta/2)^3}. \quad (15)$$

Тут φ_t — максимально можливе теоретичне об'ємне наповнення системи у випадку однакових сферичних частинок ($\varphi_t = 0.74$).

Взаємодію між частинками враховують через структурно-силовий параметр системи D , який залежить від координаційного числа частинок у дисперсній системі K , кратності розірваних зв'язків k між частинками на одиниці довжини зсуву в разі течії дисперсії, роботи A , яка виконується у разі переміщення однієї частинки на одиницю довжини зсуву (ця робота кількісно дорівнює силі зчеплення F в одиничному контакті) і площі S , яка припадає на одну дисперсну частинку в площині зсуву [14]

$$D = \frac{K \cdot k \cdot A}{S}. \quad (16)$$

У разі відсутності взаємодії між частинками ($D = 0$) і низьких об'ємних часток твердої фази рівняння (12) спрощується до рівняння

$$\eta_r = 1 + 2.7\varphi, \quad (17)$$

яке подібне до відомого рівняння Айнштайна

$$\eta_r = 1 + 2.5\varphi. \quad (18)$$

Зображення рівняння (12) у вигляді

$$\ln(\eta_r - 1) = 2\psi + \frac{D}{P} \quad (19)$$

приводить до рівняння прямої лінії в координатах $\ln(\eta_r - 1) - (1/P)$, що дає підстави оцінити об'ємний і структурно-силовий параметри системи (рис. 4).

Для усіх об'ємних наповнень на рис. 4 простежуються дві лінійні ділянки, які мають певні значення об'ємного ψ і структурно-силового D параметрів. Для малих напружень зсуву у разі течії дисперсій агрегати частинок, очевидно, не руйнуються і мають мало контактів між собою у площині зсуву, тому значення структурно-силового параметра D_1 на цій ділянці невеликі. У випадку досягнення граничного напруження зсуву P_r агрегати частинок руйнуються і характер течії системи змінюється внаслідок збільшення кільк-

кості контактів між частинками в площині зсуву. Тому структурно-силовий параметр на другій ділянці D_2 значно збільшується, приймаючи значення у декілька разів більші порівняно з першою ділянкою.

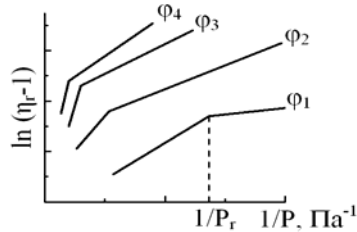


Рис. 4. Залежність логарифма питомої в'язкості $\ln(\eta_r-1)$ від величини оберненої напруги зсуву для об'ємних наповнень: $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3 < \varphi_4$.

Залежність кількості зайнятих місць від об'ємного наповнення в комірчастій моделі має лінійний характер (рис. 5). Екстраполяція прямих до величини $N_s/N_0 = 1$ дає змогу визначити максимальне реальне об'ємне наповнення системи φ_m . Як видно з рис. 5, для незруйнованих і зруйнованих структур одержані однакові значення максимального реального об'ємного наповнення.

Комбінуючи рівняння (14) і (15), можна визначити з реологічних вимірювань у рамках комірчастої моделі відношення рівноважної піввідстані між частинками $\delta/2$ до радіуса частинок r

$$\frac{\delta}{2r} = \left(\frac{\varphi_t}{\varphi_m} \right)^{1/3} - 1 \quad (20)$$

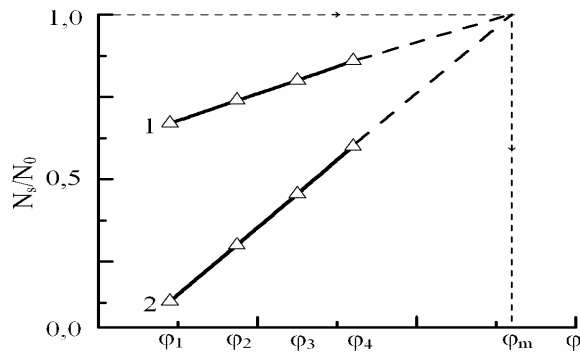


Рис. 5. Залежність частки зайнятих місць у дисперсіях N_s/N_0 від об'ємного наповнення системи для незруйнованої (1) та зруйнованої (2) структур.

За величиною радіуса первинних частинок і відношенням $\delta/2r$ згідно з формулою (15) можна визначити загальну кількість місць у комірчастій моделі N_{02} для зруйнованої структури

$$N_{02} = \frac{3 \cdot \varphi_m}{4\pi \cdot r^3} \quad (21)$$

За загальною кількістю місць у комірчастій моделі визначають середньостатистичні величини параметрів, які входять у структурно-силовий параметр D_2 , а саме: площу, яку займає одна дисперсна частинка в площині зсуву

$$S_2 = N_{02}^{-2/3} \quad (22)$$

і кратність розриву зв'язків між частинками на одиниці довжини зсуву

$$k_2 = 0,5N_{02}^{1/3} \quad (23)$$

Залежність структурно-силового параметра D від об'ємного наповнення також має лінійний характер (рис. 6).

Підставивши значення S_2 , k_2 і N_{02} у формулу (16), можна визначити з експериментальних результатів середньостатистичне значення роботи A_2 у разі переміщення однієї частинки на одиницю довжини зсуву

$$A_2 = \frac{D_{m2}}{6N_{02}} \quad (24)$$

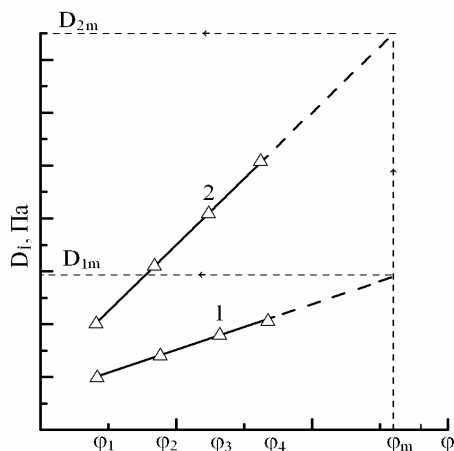


Рис. 6. Залежність структурно-силового параметра D в дисперсіях від об'ємного наповнення системи φ для незруйнованої (1) та зруйнованої (2) структур.

Робота, яка виконується у разі переміщення однієї частинки на одиницю довжини зсуву, кількісно дорівнює силі зчеплення в одиничному контакті F_2 , оскільки

$$A_2 = F_2 \cdot l, \quad (25)$$

де $l = 1$.

Якщо допустити, що сила зчеплення між двома частинками в одиничному контакті в незруйнованій і зруйнованій структурах системи однакової ($F_2 = F_1 = F$) і, відповідно, $A_2 = A_1 = A$, то за формулою

$$N_{01} = \frac{D \cdot m l}{6A} \quad (26)$$

можна оцінити загальну кількість місць у комірчастій моделі, а потім визначити середню кількість первинних частинок m в агрегатах незруйнованої структури

$$m = N_{02} / N_{01}. \quad (27)$$

Цей підхід автори використали для опису реологічної поведінки та визначення сили зчеплення в одиничному контакті між частинками декількох дисперсних систем: водних полімервмісних суспензій оксиду алюмінію [14], органодисперсій металічних порошків [15], толуолових суспензій органобентонітів [16], водних суспензій діоксиду титану [17].

Сили, які діють у тонких прошарках дисперсійного середовища між частинками твердої фази, мають різну природу: універсальним силам ван-дер-ваальсівського притягання протидіють сили іонно-електростатичного, стеричного та іншого походження. Вони прямопропорціональні радіусам частинок і оберненопропорціональні товщині прошарків дисперсійного середовища, тобто

$$F\delta = \alpha r, \quad (28)$$

де α — коефіцієнт пропорціональності, величина якого залежить від природи частинок твердої фази та дисперсійного середовища. Одержані в [14–17] результати підтверджують залежність (28), згідно з якою величина добутку $F\delta$ пропорціональна радіусу частинок (рис. 7).

Отож, реологічні дослідження дисперсних систем з використанням розглянутої комірчастої моделі їхньої просторової структури дають змогу знайти її основні параметри: загальну кількість місць (розміри комірки) і силу зчеплення частинок в одиничному контакті, застосовувати цей підхід для вивчення дисперсних систем різної природи.

Зрештою, варто зазначити, що використані моделі описують ідеальні процеси за участю однакових сферичних частинок. Такий підхід зумовлений тим, що врахування форми частинок і полідисперсності дисперсних систем надмірно ускладнює математичний опис і не виправдовує себе. Доцільніше описувати реальні дисперсні системи ідеальними моделями, застосовуючи відповідний коефіцієнт, аналогічно до того, як прийнято у хімічній термодинаміці [18].

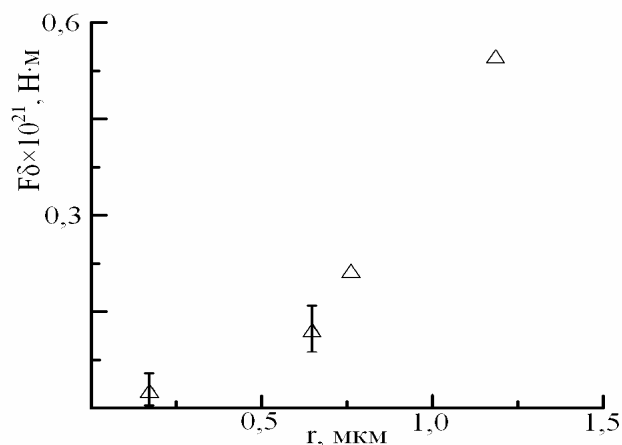


Рис. 7. Залежність величини $F\delta$ від радіуса частинок r , побудована за результатами праць [14–17].

ЛІТЕРАТУРА

1. *Фистуль В.И.* Новые материалы (состояние, проблемы и перспективы). — М., 1995.
2. *Рибиндер П.А.* Избранные труды. — М., 1979. Т. 2.
3. *Яремко З., Федущинська Л., Мороз І.* Моделювання топологічної структури дисперсних систем // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. — 2004. — Вип. 44. — С. 233 – 238.
4. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. — М., 2003.
5. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы. — М., 1980.
6. *Яремко З.М.* Зависимость координационного числа дисперсных систем от объемного наполнения // Укр. хім. журн. — 1999. — Т. 65, № 3. — С. 32 – 38.
7. *Скоруход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В.* Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. — К., 1990.
8. *Поляков А.А.* Технология керамических радиоэлектронных материалов. — М., 1989.
9. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. — М., 1985.
10. *Урьев Н.Б., Потанин А.А.* Текучесть суспензий и порошков. — М., 1992.
11. *Мошев В.В., Иванов В.А.* Реологическое поведение концентрированных не-ньютоновских суспензий. — М., 1990.
12. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. — М., 1988.
13. *Яремко З.М., Федущинська Л.Б., Мельник Г.А.* Моделювання в'язкості агрегативно стійких дисперсних систем // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. — 1995. — Вип. 35. — С. 39 – 42.

14. Яремко З.М., Федущинская Л.Б. Реологические свойства полимерсодержащих дисперсий оксида алюминия и межчастичные взаимодействия в них // Коллоидн. журн. — 1999. — Т. 61, № 2. — С. 281 – 286.
15. Яремко З.М., Федущинська Л.Б. Реологічні властивості органодисперсій металічних порошків // Укр. хім. журн. — 1999. — Т. 65, № 2. — С. 92 – 97.
16. Яремко З.М., Федущинська Л.Б. Реологічні властивості органобентонітів у толуолі // Питання хім. та хім. техн. — 2001. — № 2. — С. 129–133.
17. Федущинська Л.Б., Кукіль О.І., Яремко З.М. Петришин Р.С. Реологічні властивості суспензій діоксиду титану та міжчастинкові взаємодії в них // Питання хім. та хім. техн. — 2007. — № 2 — С. 162 – 166.
18. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М., 1971.

SUMMARY

Zynoviy YAREMKO, Lyubov FEDUSHYNSKA

STRUCTURE FORMATION AND RHEOLOGY IN DISPERSIONS

Ivan Franko National University of Lviv

Results of the use of models for description of spatial structure and viscosity of the dispersion systems are generalized. Possibility of quantitative estimation of basic parameters of cellular model is shown: general amount of places (size of cell) and coupling force between particles in a single contact.