

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Б.Ю. Корнілович, І.В. Пилипенко, І.А. Ковальчук

ФІЗИКО-ХІМІЯ СУЧАСНИХ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Рецензенти: **Рагуля, А.В.** заступник директора Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор

Вахула, Я.І. завідувач кафедри хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка», м. Львів, доктор технічних наук, професор

Відповідальний редактор **Павленко, В. М.** доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», м. Київ, кандидат технічних наук, доцент

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 3 від 15.03.2021 р.)

Електронне мережне навчальне видання

*Корнілович Борис Юрійович, д-р хім. наук, проф.
Пилипенко Ігор Володимирович, канд. хім. наук, ст. викл.
Ковальчук Ірина Андріївна, канд. хім. наук, доц.*

ФІЗИКО–ХІМІЯ СУЧАСНИХ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Фізико–хімія сучасних неорганічних матеріалів [Електронний ресурс]: підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» /Б.Ю. Корнілович, І.В. Пилипенко, І.А. Ковальчук; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 3,62 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 134 с.

Підручник містить вісім розділів та охоплює розділи дисципліни «Фізико–хімія сучасних неорганічних матеріалів» і призначений для студентів магістерської програми спеціальності «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів».

Розглянуті особливості фізико–хімічної механіки дисперсних систем та матеріалів, основні принципи реології, структуроутворення в неорганічних дисперсних системах, роль хімії поверхні твердої фази в процесах формування структури, реологічні властивості дисперсійних систем силікатів та практичні питання для студентів.

Підручник може бути корисним для фахівців з галузі кераміки та інженерних працівників виробництв керамічних виробів.

© Б. Ю. Корнілович, І. В. Пилипенко, І. А. Ковальчук 2021

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE
NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF UKRAINE
“IGOR SIKORSKY KYIV POLYTECHNIC INSTITUTE”

B. Kornilovych, I. Pylypenko, I. Kovalchuk

PHYSICAL–CHEMISTRY OF MODERN INORGANIC MATERIALS

*Approved by the Scientific Council of National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» as textbook for students of speciality
«Chemical Technologies and Engineering»*

Kyiv
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
2021

- Reviewers: **Rahulia, A.V.** Deputy Director of the Frantsevych Institute of Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor
- Vakhula, Ya.I.** Head of the Department of Chemical Technology of Silicates of the Lviv Polytechnic National University, Lviv, Doctor of Technical Sciences, Professor
- Executive editor **Pavlenko, V.M.** Associate Professor of Chemical Technology of Ceramics and Glass, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

*Approved by the Scientific Council of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
(protocol № 3 from 15.03.2021)*

Electronic online educational publication

*Kornilovych Borys, Dr. Chem. Science, prof.
Pylypenko Ihor, Cand. Chem. Science, Senior Lect.
Kovalchuk Irina, Cand. Chem. Science, Associate Prof.*

PHYSICAL-CHEMISTRY OF MODERN INORGANIC MATERIALS

Physical chemistry of modern inorganic materials [electronic resource]: a textbook for students specialty 161 "Chemical technologies and engineering", specialization "Chemical technologies of inorganic ceramic materials" / B.Yu. Kornilovych, I.V. Pylypenko, I.A. Kovalchuk; Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute. – Electronic text data (1 file: 3.62 MB). – Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2021. – 134 p.

The textbook contains eight chapters and covers sections of the discipline "Physical-chemistry of modern inorganic materials" and is intended for Master program students of specialty "Chemical technologies and engineering", specialization "Chemical technologies of inorganic ceramic materials".

Peculiarities of physical-chemical mechanics of disperse systems and materials, the basic principles of rheology, structure in inorganic disperse systems, role of surface chemistry of solid phase in processes of structure formation, rheological properties of silicates dispersion systems and practical problems for students have been considered.

The textbook may be useful for specialists in ceramic science field and engineering staff of ceramic manufacturing companies.

© B. Yu. Kornilovych, I. V. Pylypenko, I. A. Kovalchuk 2021

© Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2021

ЗМІСТ

Умовні позначення та скорочення.....	9
ПЕРЕДМОВА	11
РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ І МАТЕРІАЛІВ	12
1.1 Основні засади реології.....	12
1.2 Елементи механіки рідкого стану речовини.....	15
Контрольні завдання та запитання.....	23
Анрі Луї Ле Шательє.....	25
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕФОРМАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ В ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ: МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ	26
2.1 Реологічні моделі деформаційного процесу в дисперсних системах.....	26
2.2 Методи визначення структурно-механічних властивостей дисперсних систем.....	36
Контрольні завдання та запитання.....	38
Ірвінг Ленгмюр.....	40
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В НЕОРГАНІЧНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ	41
3.1 Коагуляційне і конденсаційно-кристалізаційне структуроутворення в дисперсних системах.....	41
3.2 Особливості структуроутворення в низькоконцентрованих дисперсіях.....	45
Контрольні завдання та запитання.....	52
Антон Володимирович Думанський.....	53
РОЗДІЛ 4. РОЛЬ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОЇ ФАЗИ В ПРОЦЕСАХ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ	54
4.1 Хімія поверхні силікатів.....	54
4.2 Фізико-хімічні засади процесів шлікерного лиття.....	59
Контрольні завдання та запитання.....	66
Борис Савелійович Лисін.....	67
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ОДИНИЧНИХ КОНТАКТІВ В КЕРАМІЧНИХ СИСТЕМАХ	68
5.1 Елементи теорії міцності дисперсних структур.....	68
5.2 Еволюція одиничних контактів в основних технологічних процесах виробництва кераміки.....	73
Контрольні завдання та запитання.....	81
Петро Петрович Будніков.....	82
РОЗДІЛ 6. РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛІКАТНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	83
6.1 Структурно-механічна класифікація дисперсних структур.....	83
6.2 Структурно-механічні характеристики силікатних дисперсних систем.....	90
Контрольні завдання та запитання.....	94
Петро Олександрович Рєбіндер.....	96
РОЗДІЛ 7. ХІМІЧНІ МЕТОДИ РЕГУЛЮВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР	97
7.1 Класифікація хімічних методів.....	97
7.2 Використання ПАР.....	103
Контрольні завдання та запитання.....	113
Юрій Сергійович Ліпатов.....	115

РОЗДІЛ 8. ФІЗИЧНІ МЕТОДИ РЕГУЛЮВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР	116
8.1 Ультразвукова обробка та механохімічна активація	116
Контрольні завдання та запитання	125
Федір Данилович Овчаренко.....	127
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	128
Предметний покажчик	131
Відомості про авторів	134

CONTENTS

List of definitions and abbreviations.....	9
Introduction.....	11
Chapter 1. Physical and chemical mechanics of disperse systems and materials.....	12
1.1 Basic principles of rheology.....	12
1.2 Elements of mechanics of the liquid state of matter.....	15
Tasks and questions.....	23
Henry Louis Le Chatelier.....	25
Chapter 2. Characteristics of the deformation process in disperse systems: models and methods of determination.....	26
2.1 Rheological models of deformation process in dispersed systems.....	26
2.2 Methods for determining the structural and mechanical properties of dispersed systems.....	36
Tasks and questions.....	38
Irving Langmuir.....	40
Chapter 3. Structure formation in inorganic disperse systems.....	41
3.1 Coagulation and condensation-crystallization structure formation in dispersed systems.....	41
3.2 Features of structure formation in low-concentrated dispersions.....	45
Tasks and questions.....	52
Dumanskyi Anton Volodymyrovych.....	53
Chapter 4. Role of solid phase surfaces in structure formation processes.....	54
4.1 Chemistry of the surface of silicates.....	54
4.2 Physical-chemical principles of slip casting processes.....	59
Tasks and questions.....	66
Borys Saveliiovych Lysin.....	67
Chapter 5. Features of formation of single contacts in ceramic systems.....	68
5.1 Elements of the theory of strength of dispersed structures.....	68
5.2 Evolution of single contacts in the basic technological processes of ceramics production.....	73
Tasks and questions.....	81
Petro Petrovych Budnikov.....	82
Chapter 6. Rheological properties of silicate dispersion systems.....	83
6.1 Structural-mechanical classification of dispersed structures.....	83
6.2 Structural-mechanical characteristics of silicate dispersed systems.....	90
Tasks and questions.....	94
Petro Oleksandrovych Rëbinder.....	96
Chapter 7. Chemical methods of regulating the structural-mechanical properties of dispersion structures.....	97
7.1 Classification of chemical methods.....	97
7.2 Use of surfactants.....	103
Tasks and questions.....	113
Yurii Serhiiiovych Lipatov.....	115
Chapter 8. Physical methods of regulating the structural-mechanical properties of dispersion structures.....	116
8.1 Ultrasonic treatment and mechanochemical activation.....	116
Tasks and questions.....	125
Fedir Danylovyh Ovcharenko.....	127

References.....	128
Index.....	131
Authors information.....	134

Умовні позначення та скорочення

α	– кут зсуву, коефіцієнт форми
β	– коефіцієнт фільності
ε	– відносна деформація
ε_G	– пружна деформація
ε_n	– пластична деформація
$\dot{\varepsilon}$	– швидкість деформації (зсуву)
E	– коефіцієнт пропорційності, модуль Юнга (повна обмінна ємність)
E_a	– енергія активації
F_N	– сила нормальної реакції
h	– величина капілярного підняття
μ	– електрохімічний потенціал
p	– тиск
P	– напруження зсуву, навантаження
P_0	– напруження зсуву в початковий момент часу
$P^* (P_{k1})$	– граничне напруження зсуву
P_{k2}	– динамічне граничне напруження зсуву
R	– універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К))
t	– час; температура
t_r	– період релаксації
T	– абсолютна температура (°К)
V	– швидкість рідини, об'єм
η_{ef}	– в'язкість, ефективна в'язкість
$\eta_{Шв}$	– найбільша пластична (шведівська) в'язкість
η_B	– диференційна (бінгамівська) в'язкість
φ	– об'ємна частка (концентрація) дисперсної фази.
φ_0	– електростатичний потенціал поверхні
σ	– поверхневий натяг
χ	– кількість частинок на одиницю поверхні руйнування
θ	– час релаксації деформації, кут змочування
ζ	– електрокінетичний потенціал

- ДТА – диференційно-термічний аналіз
- КМЦ – карбоксиметилцелюлоза
- П* – пористість структури
- ПАР – поверхнево-активна речовина
- ПВС – полівініловий спирт
- ПВХ – полівінілхлорид
- ПЕО – поліетиленоксид
- ПЕШ – подвійний електричний шар
- ТГ – термогравіметричний (аналіз, крива)

ПЕРЕДМОВА

Курс «Фізико-хімія сучасних неорганічних матеріалів» є фундаментальним в хімічній підготовці спеціалістів в галузі хімічного матеріалознавства.

Курс ґрунтується на основних положеннях фізичної хімії поверхневих явищ в дисперсних системах, що є міждисциплінарною галуззю науки і потребує при його вивченні загальних знань в певних обсягах фізики, фізичної і колоїдної хімії, механіки й інших дисциплін. Враховуючи безпрецедентне зростання революційних відкриттів в галузі матеріалознавства і розробку на цьому ґрунті новітніх матеріалів з абсолютно непередбаченими властивостями, відбір тем для курсу становить достатньо складне завдання.

В основу підручника покладено курс лекцій, що читаються авторами на кафедрі хімічної технології кераміки та скла університету протягом багатьох років, а також результати науково-дослідних робіт, виконаних нами. Головний наголос в цьому курсі зроблений на аналізі хімічної сутності складних процесів, що є основою керамічного виробництва: перебігу структуроутворення в керамічних масах при їх підготовці, формуванні, сушці та випалу. Об'єктами розгляду є як процеси виготовлення традиційної будівельної кераміки: цегли, плитки, санітарно-технічної кераміки, порцеляни, вогнетривів; так і матеріалів для сучасної хімічної промисловості: каталізаторів і сорбентів.

При підготовці рукопису автори врахували зауваження і побажання колег по роботі й, користуючись можливістю, висловлюють їм свою вдячність. Автори виражають подяку рецензентам: заступнику директора Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича члену-кореспонденту НАН України Рагулі А. М. та завідувачу кафедри хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка» Вахулі Я. І. за висловлені при обговоренні курсу цінні думки та зауваження.

РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ І МАТЕРІАЛІВ

1.1 Основні засади реології

За загальноприйнятим визначенням предметом фізико-хімічної механіки є вивчення закономірностей структуроутворення в дисперсних системах та різноманітних матеріалах, що одержують на їх основі з особливою увагою до ролі фізико-хімічних явищ на поверхнях поділу фаз в цих системах.

Необхідність виділення фізико-хімічної механіки в окремий розділ хімічного матеріалознавства пов'язаний з тим, що фізико-механічні властивості багатьох об'єктів в технологіях неорганічних та органічних матеріалів неможливо описати в рамках методологічних підходів до них тільки як ідеальних твердих тіл або рідин. Особливо це стосується керамічної технології основні технологічні операції в якій включають переробку неорганічних пластичних мас на основі дисперсних систем. Класичним прикладом останніх є система глина – вода, що є основою традиційних технологій виробництва будівельної та санітарної кераміки і є предметом інтенсивних досліджень протягом вже сотень років, в тому числі і останніх років, з використанням найсучасніших методів дослідження.

Окрім фізичної хімії поверхневих явищ фізико-хімічна механіка базується на положеннях реології – розділу механіки, що формулює правила і закони узагальненого розгляду механічної поведінки твердо- та рідиноподібних тіл, без аналізу молекулярного механізму деформаційних процесів.

Всі матеріальні об'єкти, з якими ми стикаємося в повсякденному житті можна поділити на тверді, рідкі і газоподібні. Тверді об'єкти мають чітко окреслену форму та об'єм, рідкі характеризуються лише об'ємом і приймають форму того сосуду, в який вони поміщені, газоподібні об'єкти не мають ні форми, ні об'єму.

Типові тверді тіла під дією зовнішньої сили деформується пружно, тобто після зняття навантаження деформація повністю зникає. На відміну від твердого тіла типова рідина під дією будь-якого зовнішнього

навантаження деформується необмежено до тих пір, поки діє сила, тобто тече. Це означає, що в цьому випадку деформація залежить не тільки від величини прикладеної сили, а і від часу її дії. І, нарешті, газоподібні об'єкти, з точки зору реології, може існувати тільки під дією зовнішньої сили (тиску), що обмежує його об'єм.

Найбільш характерними властивостями твердо- та рідиноподібних матеріалів є пружність та в'язкість. Проте вони відображають не всі їх властивості. Так, пружні матеріали розігріваються при багатократних циклах навантаження – розвантаження. Це значить, що частина роботи при цьому витрачається не тільки на процес пружного деформування (який є зворотній і тому не повинен супроводжуватись виділенням тепла), а і на подолання сил в'язкого тертя.

Таким чином, поняття «твердий» та «рідкий» не є абсолютними і між ними не існує чіткої границі. Важливе значення при визначенні механічних властивостей має швидкість деформування.

Для роз'яснення цієї думки наведемо два приклади.

Якщо направити воду із сопла з великою швидкістю на вертикальну стінку, то її краплі при зіткненні з твердою поверхнею будуть пружно деформуватись. Потім краплі будуть відскакувати і їх сферична форма буде повністю відновлюватись. В цьому випадку навіть вода поводить себе як пружне тіло.

Історичний приклад стосується силікатних матеріалів. В стародавньому Шартрському кафедральному соборі у Франції великі скляні вікна мають виразні «напливи». В середні віки, близько 600 років тому, коли були виготовлені вікна, товщина скла була однаковою, як зверху, так і знизу вікна. Зараз фрагменти скла під дією сил тяжіння «спливли» донизу і товщина скла в верхній частині вікна близька до товщини паперу, а в нижній збільшилася приблизно в два рази від початкової. Згідно усталеним уявленням така поведінка твердого скла вказує на його належність, в деякій мірі, до рідкого стану речовини. Таким чином, якщо чекати достатньо довго, скло проявляє риси рідини.

Пружні деформації можна поділити на об'ємні (розтягування, стиснення), деформації зсуву та скручування. Кількісно всі вони описуються відносними (безрозмірними) величинами, наприклад,

при одномірній деформації це відносне подовження. Деформація зсуву визначається відносним зсувом під дією напруги P , а відносний зсув дорівнює тангенсу кута зсуву α (рисунок 1.1).

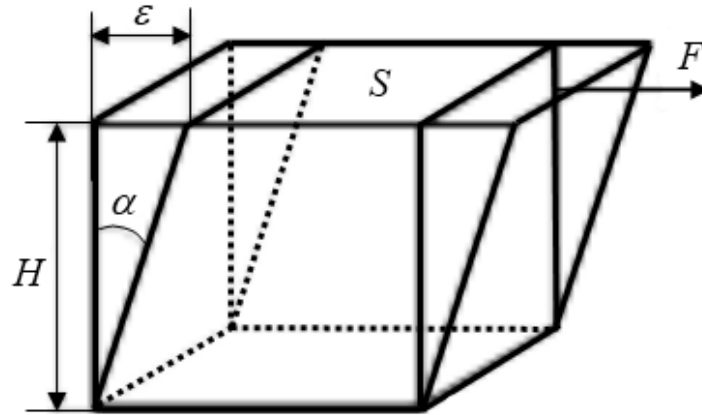


Рис. 1.1. Пружний зсув призми

За законами механіки прикладена сила може бути розкладена на дві складові: нормальну, що скерована перпендикулярно до поверхні, і тангенціальну, що скерована по дотичній до цієї поверхні. Напруга, що виникає в тілі і викликає його деформацію, визначається відношенням величини сили до площі, до якої вона прикладена. Відповідно, вона може бути представлена як комбінація двох видів напруг – нормальної і тангенціальної, яким відповідають два основних типи деформації – розтягування та зсув. Одиницями виміру напруг в системі СІ є Па (паскаль), а в системі СГС – дин/см².

Основні положення реології формулюються двома аксіомами. Згідно першої при всебічному рівномірному (ізотропному) стиску всі матеріальні системи поведуть себе однаково – як ідеальні пружні тіла. Це означає, що абсолютно різні за своєю структурою та природою хімічного зв'язку в них речовини: метали, гази, смоли, рідини та ін. поведуть себе при ізотропному стиску однаково і його результатом буде тільки пружна деформація, тобто зменшення розмірів тіла. Після зняття навантаження тіло повністю відновлює свої початкові розміри. Таким чином, експериментальне дослідження тіл з використанням ізотропного стиску не дозволяє виявити якісних відмінностей в їх структурі.

Однак, згідно другої аксіоми реології будь-яке тіло має всі реологічні властивості: пружність, пластичність, в'язкість і міцність. Всі ці властивості проявляються при деформаціях зсуву, яка, тому, і вважається найважливішою в реологічних дослідженнях.

Думку про відсутність принципових відмінностей між фізико-механічними властивостями твердих тіл і рідин було висунуто великим фізиком Максвеллом більш ніж 150 років тому. В її основі лежить аналіз поняття про явище релаксації, що представляє собою поступове зменшення пружних напружень зсуву в твердому тілі при сталості прикладеної початкової деформації. Причиною такого явища є поступове розсіювання пружної енергії, що запасена в деформованому тілі, шляхом її переходу в тепло.

Процеси релаксації пов'язані з хаотичним тепловим рухом молекул твердого тіла. Таким чином, релаксація є самочинним процесом, що протікає в усіх реальних тілах при їх навантаженні. Кількісно період релаксації, тобто час, за який пружне напруження зменшується на однакову чітко визначену величину, сильно відрізняється для різних тіл. У твердих тіл він є дуже великим порівняно з часом проведення експерименту. У рідин спостерігається зворотне явище: період релаксації є дуже малим порівняно, наприклад, зі звичними для людини хвилинами і секундами, і пружні напруження в них швидко спадають до нуля за рахунок броунівського руху молекул.

Таким чином, період релаксації є найважливішою характеристикою, що поєднує властивості твердих і рідких тіл. При цьому, поведінка даного тіла як твердого тіла чи рідини визначається співвідношенням часу дії сили до періоду релаксації.

1.2 Елементи механіки рідкого стану речовини

На початку розгляду елементів механіки рідин нагадаємо деякі випадки, коли ефектом в'язкості можна знехтувати (так звану «суху» воду). Основним законом гідростатики є закон Паскаля за яким в нерухомій рідині сила, що діє на одиничну площину будь-якої поверхні, перпендикулярна цієї поверхні і є одна й та ж при будь-якої орієнтації цієї поверхні:

$$p = p_0 + \rho gh. \quad (1.1)$$

Таким чином, рідина, що знаходиться в замкненій судині, передає тиск по всіх напрямках однаково. Одним з проявів дії закону Паскаля є гідравлічний прес.

В гідродинаміці вивчають закономірності, що визначають рух потоку рідин, а також їх окремих частинок. Існують наступні види руху рідин: усталений і неусталений, рівномірний і нерівномірний, напірний і ненапірний. Усталеним або стаціонарним називають рух потоку рідини, в якому швидкість рідини в кожній даній точці залишається постійною як за величиною, так і за напрямом. Стаціонарний рух можна охарактеризувати полем швидкостей, яке графічно відображається за допомогою ліній струму, дотичні до яких співпадають з напрямом вектора швидкості. Лінії струму проводять таким чином, щоб їх густина була пропорційною величині швидкості в даному місці. Лінії струму – це аналог силових ліній в електриці.

До основних рівнянь гідравліки належить рівняння нерозривності або суцільності потоку – рівняння балансу витрати рідини. Із умови нестискаємості рідини слідує:

$$S_1 V_1 = S_2 V_2, \quad (1.2)$$

тобто в будь-якому перерізі величина $SV = const$.

В операторній формі гідродинамічне рівняння нерозривності можна записати:

$$(\nabla \cdot V) = \operatorname{div} V = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z}. \quad (1.3)$$

Таким чином, в гідродинаміці дивергенція швидкості рідини має чіткий фізичний зміст – це кількість рідини, що виходить з одиниці об'єму.

Другим основним рівнянням гідравліки є рівняння енергетичного балансу потоку рідини – рівняння Бернуллі. Рівняння Бернуллі встановлює зв'язок між тиском, швидкістю і густиною рідини в будь-якому перерізі усталеного потоку рідини. Відповідно до рівняння Бернуллі повна питома енергія ідеальної рідини в будь-якому перерізі потоку є сталою величиною:

$$\frac{p}{\rho g} + z + \frac{v^2}{2g} = const. \quad (1.4)$$

В цьому рівнянні кожен з доданків є різні види питомої енергії в даному перерізі потоку:

$$\frac{P}{\rho g} - \text{питома енергія тиску};$$

$$z - \text{питома енергія положення};$$

$$\frac{\omega^2}{2g} - \text{питома кінетична енергія}.$$

Для реальних рідин треба враховувати і те, що при їх русі частина енергії витрачається на подолання опору на шляху потоку, тому повна енергія потоку в кожному наступному його перерізі буде меншою, ніж у попередньому, тому рівняння Бернуллі повинно включати і цю величину.

Таким чином, в реальних рідинах ми практично ніколи не можемо нехтувати внутрішнім тертям, що називається в'язкістю. Якщо ми розглянемо дві паралельні пластинки між якими є прошарок води, то якщо верхня пластинка буде рухатись, а нижня залишатимуся нерухомою, то швидкість рідини біля поверхні пластинок буде дорівнювати швидкості самих пластинок (рисунок 1.2).

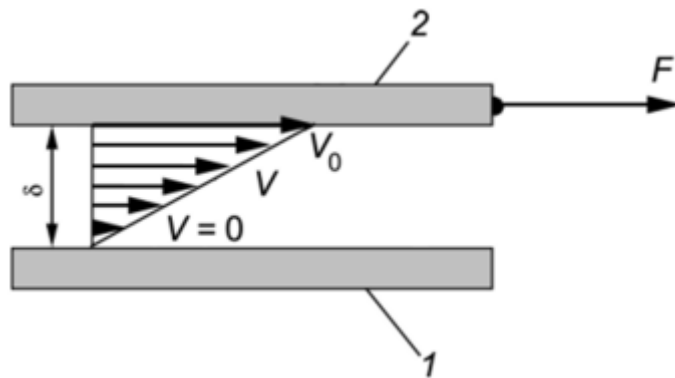


Рис. 1.2. Схема зміни швидкості рідини, яка знаходиться між нерухомою (1) і рухомою (2) пластинами

Причиною цьому є внутрішнє тертя, що виникає між шарами рідини і є наслідком хаотичного теплового руху молекул і міжмолекулярних сил тяжіння. Верхні шари рідини таким чином тягнуть за собою нижні шари, але швидкість руху цих шарів зменшується від верхнього до нижнього, оскільки нижні шари гальмують рух верхніх. В'язка поведінка рідин

описується законом Ньютона, за яким швидкість деформації пропорційна прикладеній напрузі:

$$P = \frac{\eta d\dot{\epsilon}}{dt}. \quad (1.5)$$

Одиниця в'язкості в системі СІ $\text{Па}\cdot\text{с} = (\text{Н}\cdot\text{м}^2)\cdot\text{с}$. В практиці ще й досі широко вживаною є одиниця в'язкості системи СГС – пуаз, що має розмірність $(\text{дин}/\text{см}^2)\cdot\text{с} = \text{г}/(\text{см}^2)\cdot\text{с}$. Характерні значення в'язкості η для повітря – $1,8\cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$, води – $1\cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, гліцерину – $0,85 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (при кімнатній температурі). Таким чином, діапазон значень η для реальних систем є дуже широким, Так, для звичайних малов'язких рідин (вода, металеві розтопи) $\eta \sim 1\cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ в той час як високов'язкі ньютонівські рідини можуть мати в тисячі і, навіть, мільйони разів більші значення η , а структуровані системи – в мільярди разів.

Оскільки для пересування в рідині із однієї точки в іншу молекули повинні розривати зв'язки із своїми найближчими сусідами, вони повинні мати потрібну для цього енергію, щоб мати здатність рухатись. Ймовірність того, що вони будуть мати таку енергію, описується відомим розподілом Больцмана і пропорційна $\exp(-E_a/RT)$. Тому і рухливість молекул в рідині буде описуватись цим експоненціалом, тобто фактором Больцмана. А оскільки η зворотно пропорційна рухливості, то:

$$\eta \sim \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (1.6)$$

Таким чином в'язкість рідини при підвищенні температури зменшується.

Розрахована за рівнянням Ньютона в'язкість не залежить ні від способу вимірювання, ні від типу віскозиметра, тобто є інваріантною характеристикою даної рідини тільки в умовах так званої ламінарної течії. За визначенням рідина рухається ламінарно тільки при малих швидкостях руху або великій в'язкості рідини. При цьому шари рідини рухаються в одному напрямку паралельно один одному не перемішуючись. При великих швидкостях ламінарний режим переходить в турбулентний, що характеризується безладним рухом частинок рідини у пересічних напрямках і виникненням вихорів. Коефіцієнт в'язкості при цьому втрачає свій звичайний (у відповідності з законом Ньютона) зміст, оскільки його

значення при турбулентному русі залежить не тільки від природи рідини, а і від швидкості руху. В цьому випадку можна говорити лише про уявну в'язкість, розуміючи під нею умовну величину, що розрахована для кожної даної швидкості по рівнянню Ньютона.

Точка, в якій ламінарний рух переходить в турбулентний, може бути визначена по значенню так званого безрозмірного числа Рейнольдса Re , яке для труби будь-якого перерізу становить:

$$Re = \frac{4R_r \omega}{\nu} = \frac{d_{екв} \omega}{\nu}, \quad (1.7)$$

де R_r – гідравлічний радіус; ω – середня швидкість руху рідини; ν – кінематичний коефіцієнт в'язкості; $d_{екв}$ – еквівалентний діаметр.

Значення числа Рейнольдса, при якому ламінарний режим руху переходить в турбулентний, коливаються в достатньо широких межах і залежать від форми каналу, роду і температури рідини та інших умов. Для гладких труб круглого перерізу експериментально було встановлено, що перехід від ламінарної до турбулентної течії починається при $Re = 2300$, але сталим турбулентний рух стає тільки при досягненні значень $Re \geq 10\,000$.

Введення в дисперсійне середовище колоїдних частинок (при їх малій концентрації, тобто при відсутності їх взаємодії між собою) призводить до перемішування шарів води внаслідок обертання частинок при прикладених напруженнях зсуву і виникнення турбулентності. Це обумовлює дисипацію енергії і, відповідно, підвищення в'язкості. З іншого боку колоїдні частинки звужують простір, яку займає сама рідина в потоці, що також підвищує в'язкість. Поведінка розбавлених колоїдних розчинів описується рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (1.8)$$

де η – в'язкість колоїдного розчину, η_0 – в'язкість води при тій же температурі, α – коефіцієнт форми, φ – об'ємна частка дисперсної фази.

Коефіцієнт α з рівняння Ейнштейна дорівнює 2,5. Таким чином, в умовах відсутності взаємодії ізометричних частинок дисперсної фази між собою, система поводить себе як ньютонівська рідина, але з дещо підвищеною порівняно з дисперсійним середовищем в'язкістю.

Для дисперсних систем з анізотричними частинками (еліпсоїди, палички, пластинки) та макромолекулами, що можуть деформуватися, а також крапельками іншої рідини, рівняння Ейнштейна є неприйнятним. В таких системах значну роль грає орієнтаційний ефект. При цьому, за малих швидкостей потоку частинки рухаються та орієнтуються хаотично, але деяка їх частина розташовується поперек потоку. В'язкість системи в такому випадку суттєво підвищується, порівняно з рідиною з дисперсними частинками. Навпаки, при великих швидкостях потоку може мати місце зворотній ефект: частинки орієнтуються вздовж напрямку потоку і в'язкість системи зменшується. І в першому, і в другому випадку поведінка системи суттєво відрізняється від поведінки чисто ньютонівських рідин.

Іншою причиною можливого відхилення реологічної поведінки суспензій від рівняння Ейнштейна є сольватація частинок. Ефективна об'ємна концентрація сольватованих дисперсних частинок в цьому випадку буде становити:

$$\varphi = \varphi_0 \left(1 + \frac{\delta}{r} \right), \quad (1.9)$$

де δ і r – товщина сольватної оболонки і радіус частинки відповідно. З вищенаведеного рівняння можна зробити висновок, що зі зменшенням розміру частинок збільшується їх ефективна об'ємна концентрація. Це, в свою чергу, приводить до збільшення в'язкості системи.

При розгляді деяких основних положень механіки рідин, котрі є вкрай важливими в технології кераміки, неможливо оминати питання про поверхневий натяг. Детально це обговорюється в курсах фізики і фізичної хімії поверхневих явищ. Але, беручи до уваги значну роль капілярних сил в процесах структуроутворення при сушці керамічних напівфабрикатів доцільно коротко охарактеризувати ці положення.

Так, іншою, окрім в'язкості, властивістю рідин є їх поверхневий натяг, що обумовлений підвищеною енергією молекул поверхневого шару порівняно з молекулами в об'ємі внаслідок некомпенсованості їх міжмолекулярних взаємодій. Це обумовлює виникнення на поверхні поділу поверхневих сил і надлишку енергії – поверхневої енергії або поверхневого натягу σ . Поверхневий натяг чисельно дорівнює роботі

оборотного процесу створення одиниці поверхні. Наслідком існування поверхневого натягу є виникнення на будь-якій викривленій поверхні поділу фаз стрибку гідростатичного тиску, що є пропорційним кривизні поверхні в даній точці. Величина цієї різниці тисків Δp між двома фазами α і β визначається формулою Лапласа:

$$\Delta p = p^\alpha - p^\beta = \sigma \left(\frac{dS}{dV} \right) = \frac{2\sigma}{r}. \quad (1.10)$$

Різниця тисків зростає зі збільшенням σ та зменшенням радіуса кривизни. Для краплі води з радіусом 10^{-7} м, яка знаходиться в рівновазі з власною парою, $\Delta p \sim 1,5$ МПа. Це означає, що внаслідок дії стягуючого зусилля поверхневого натягу, тиск всередині пари на 15 атм перевищує такий назовні.

Таким чином, в капілярах або в будь-яких зволжених порошках чи пастах в місцях контакту між частинками, на викривленій границі поділу фаз (меніску) виникає стрибок гідростатичного тиску. Останній є причиною широко розповсюдженого в природі явища капілярного підняття рідин в пористих середовищах: ґрунтах, пісках, гірських породах, торфах та ін. Для найпростішого випадку капіляру правильної форми величина капілярного підняття визначається формулою Джурена:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg(\rho_p - \rho_n)}, \quad (1.11)$$

де величина кута θ визначається здатністю твердої фази до змочування даною рідиною. Чим краще рідина змочує стінки капіляра, тим вище буде підйом при даному значенні поверхневого натягу $\sigma_{\text{пр}}$. Для скла, що дуже добре змочується водою, вважають $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$. Тоді для води висота підняття становитиме:

$$h \approx \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{r}. \quad (1.12)$$

Наприклад, при радіусі капіляру 1 мм h буде складати 1,5 см, а при радіусі 1 мкм вже 15 м.

При повному незмочуванні поверхні ($\theta \geq 90^\circ$), рідина в капілярі утворює опуклий меніск. Цьому відповідає підвищений тиск в рідині під поверхнею меніску і замість підняття рівня рідини має місце його

зниження (порівняно з плоскою границею поділу). Тому в техніці широко застосовується гідрофобізація поверхні будівельних виробів для запобігання проникнення вологи в середину приміщень.

Наслідком прояву капілярного тиску є виникнення капілярної стягуючої сили між частинками при наявності меніску – «манжети» з рідини в місці їх контакту (рисунок 1.3).

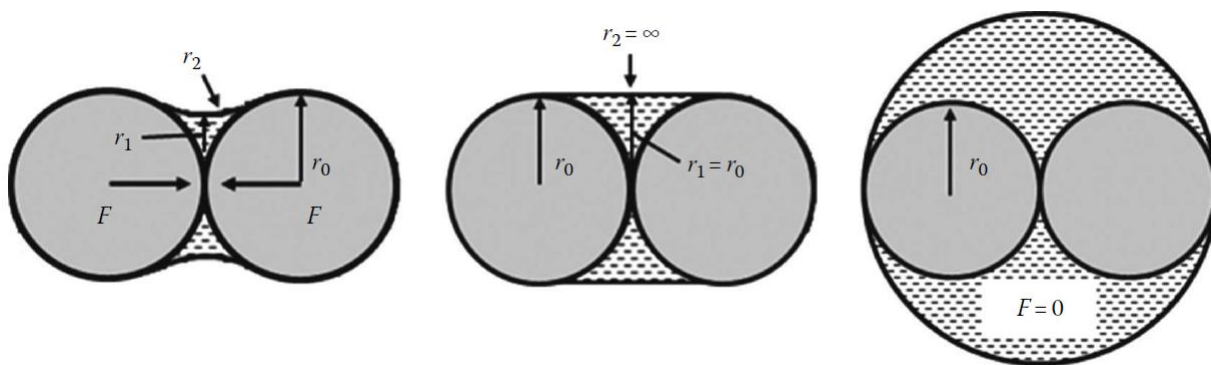


Рис. 1.3. Оцінка капілярної сили тяжіння між двома сферичними частинками в присутності рідкого меніска

Меніск між двома сферичними частинками представляє собою поверхню обертання з двома радіусами кривизни (на рисунку 1.3 протилежного знаку $r_1 > 0$ і $r_2 < 0$). При повному змочуванні капілярна стягуюча сила, яку треба подолати для відриву частинок одна від одної, складається з двох сил: сили F_1 , що обумовлена капілярним тиском:

$$F_1 = -2\pi r_1 \sigma, \quad (1.13)$$

і сили F_2 , що обумовлена складовою поверхневого натягу, яка діє в вертикальній площині симетрії:

$$F_2 = \pi r_1^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (1.14)$$

Результуюча стягуюча сила буде дорівнювати:

$$F = F_1 - F_2 = \pi r_1 \sigma \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right). \quad (1.15)$$

Величина стягуючої сили суттєво залежить від кількості рідини в меніску. Зі зменшенням об'єму рідини (при висиханні порошку) стягуюча сила збільшується і стає максимальною при вже практично «зникаючому» меніску, тобто при $r_1 \rightarrow 0$. При збільшенні кількості рідини

до утворення циліндричного меніску $r_2 \rightarrow \infty$ і $r_1 \rightarrow r_0$ капілярна сила різко зменшується і при утворенні меніску з параметрами $r_1 = r_2 = 2r_0$ зникає зовсім, тобто в цьому випадку $F = 0$.

Гарну ілюстрацію до прояву цих сил ми можемо спостерігати на морських пляжах під час відпочинку. Морські хвилі, що набігають на пісок, зволожують його і обумовлюють різке зменшення капілярних сил між частинками піску. Міцність такої системи падає і ми залишаємо глибокі сліди на поверхні піску біля кромки води. Однак далі хвиля відходить, капілярні сили збільшуються, піщаний берег міцнішає і ми вже можемо легко йти берегом практично не залишаючи слідів.

В керамічній технології капілярні сили обумовлюють міцність напівфабрикатів в процесах їх формування і подальшого сушіння. При цьому для високодисперсних систем, таких як «глина – вода», що є основою для виготовлення традиційної будівельної, санітарної та тонкої кераміки, капілярні сили можуть досягати достатньо великих значень. Це може призводити до виникнення в зразках завеликих внутрішніх напружень і викликати, таким чином, розтріскування зразків і, навіть, їх руйнування. Тому, визначення технологічних режимів пресування і сушіння напівфабрикатів (вологість прес-порошку, тиск пресування, температура сушіння і швидкість її підйому та ін.), що обумовлюють протікання процесів структуроутворення в керамічних виробках, є вкрай важливим етапом при розробці сучасних керамічних технологій.

Контрольні завдання та запитання

1. Що є предметом вивчення фізико-хімічної механіки?
2. Що таке реологія і що є предметом її вивчення?
3. Наведіть основний закон гідростатики (закон Паскаля). Які величини в нього входять?
4. На які типи (агрегатні стани) можна розділити всі матеріальні об'єкти?
5. Чим відрізняються різні агрегатні стани речовин та матеріалів?
6. Назвіть найбільш характерні властивості твердо- та рідиноподібних матеріалів.

7. Як швидкість деформування впливає на визначення механічних властивостей?
8. Наведіть рівняння нерозривності або суцільності потоку. Поясніть його.
9. Наведіть рівняння Бернуллі. Взаємозв'язок яких величин воно встановлює?
10. Наведіть рівняння закону Ньютона для в'язкої поведінки рідин.
11. Як зміна температури впливає на в'язкість рідин?
12. Наведіть рівняння Ейнштейна, що описує поведінку розбавлених колоїдних розчинів.
13. Що таке поверхневий натяг?
14. Що є наслідком прояву капілярного тиску?
15. Яким законом описується в'язка поведінка рідин?
16. Чому в'язкість рідин при підвищенні температури зменшується?
17. Умови переходу між ламінарним і турбулентним рухом рідини.
18. Для яких випадків дисперсних систем рівняння Ейнштейна є неприйнятним?
19. Наведіть формулу Лапласа. Які величини в нього входять?
20. Як пов'язана товщина капіляру з величиною капілярного підняття і чому?



Анрі Луї Ле Шательє
(1850 – 1936)

Французький хімік, який розробив принцип, що застосовується для прогнозування стану систем, які знаходяться в стані хімічної рівноваги при дії на них різних факторів – принцип Ле Шательє. Народився 8 жовтня 1850 року в Парижі у сім'ї французького інженера Луї Ле Шательє та Луїзи Дюран. Ле Шательє навчався у Парижі в коледжі

Роллан потім у Політехнічній школі та Вищій гірничій школі. Ле Шательє був професором Паризької Вищої гірничої школи та викладав загальну і технічну хімію. Також був професором кафедри загальної хімії в Колеж де Франс (1898 – 1907) та Паризького університету (1907 – 1925). У 1907 р. Ле Шательє було обрано до Академії наук Франції, а пізніше і Королівської шведської академії наук. Більшість робіт Ле Шательє присвячені прикладним проблемам металургійних і хіміко-технологічних процесів. Займався проблематикою процесів випалення та тужавлення цементу, розробив спосіб визначення теплоємності газів за високих температур, створив металографічний мікроскоп і пірометр.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕФОРМАЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ В ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ: МОДЕЛІ ТА МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ

2.1 Реологічні моделі деформаційного процесу в дисперсних системах

В зв'язку зі складністю деформаційних процесів в реальних тілах і, тому, неможливістю їх точного математичного опису, для наближеної характеристики широко використовуються реологічні моделі, що дають змогу виявити основні риси деформаційної поведінки будь-яких матеріальних систем. В їх основі лежать три основних ідеальних закони, що пов'язують напругу з деформацією. Наведемо, по-перше, ці найпростіші елементарні моделі (елементи), що лежать в основі більш складних моделей.

1. Модель пружної поведінки (ідеальне пружне тіло Гука). Для цієї елементарної моделі характерна прямо пропорційна залежність між прикладеним напруженням і деформацією. Математично ця залежність описується законом Гука:

$$P = E\varepsilon. \quad (2.1)$$

Коефіцієнт E в законі Гука називається модулем Юнга і є характеристикою матеріалу, що кількісно відображає його пружні властивості. Його розмірністю є Паскаль (Н/м^2 , або Дж/м^3 , СІ) або дин/см^2 (СГС). На графіку ця залежність відображається прямою лінією, що проходить через початок координат (рисунок 2.1).

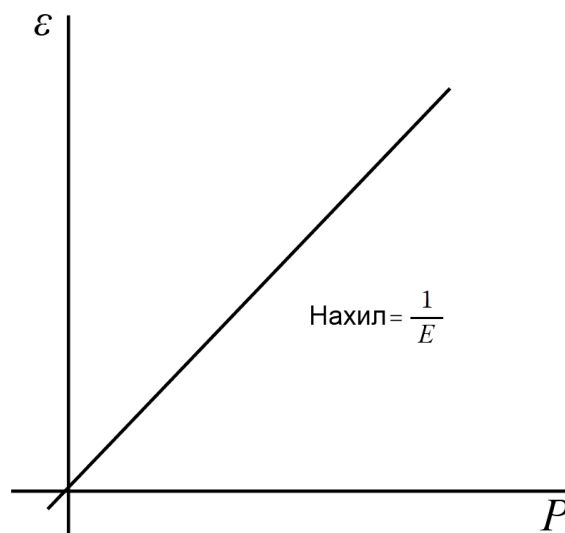


Рис. 2.1. Пружна деформація

Деформація в пружних тілах відбувається зі швидкістю звуку. Особливістю ідеалізованої пружної поведінки твердих тіл є повна механічна і термодинамічна зворотність деформаційного процесу: при знятті навантаження миттєво відновлюється первинна форма тіла. При цьому повністю відсутня дисипація (розсіювання) енергії. Енергія, що запасається при навантаженні дорівнює:

$$W_e = \int_0^{\varepsilon} P(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{E\varepsilon^2}{2} = \frac{P^2}{2E}. \quad (2.2)$$

Механічним аналогом, що відповідає пружній моделі є звичайна пружина, жорсткість якої відповідає модулю пружності твердого тіла (рисунок 2.2).

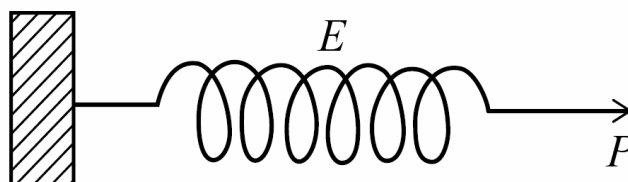


Рис. 2.2. Модель ідеально пружного тіла Гука

Слід підкреслити, що в реальних твердих тілах пружна деформація спостерігається лише до граничного значення напруження, вище якого відбувається незворотне руйнування (для крихких тіл) або проявляється залишкова деформація (проявляється пластичність).

2. Модель в'язкої поведінки (ідеальне в'язке тіло Ньютона). Модель відповідає деформаційній поведінці типових рідин, для якої характерним є пропорційність між прикладеною напругою і швидкістю деформації. Математично ця модель описується законом Ньютона:

$$P = \eta \frac{d\dot{\varepsilon}}{dt}. \quad (2.3)$$

Графічно ця модель відображається прямо пропорційною залежністю (рисунок 2.3).

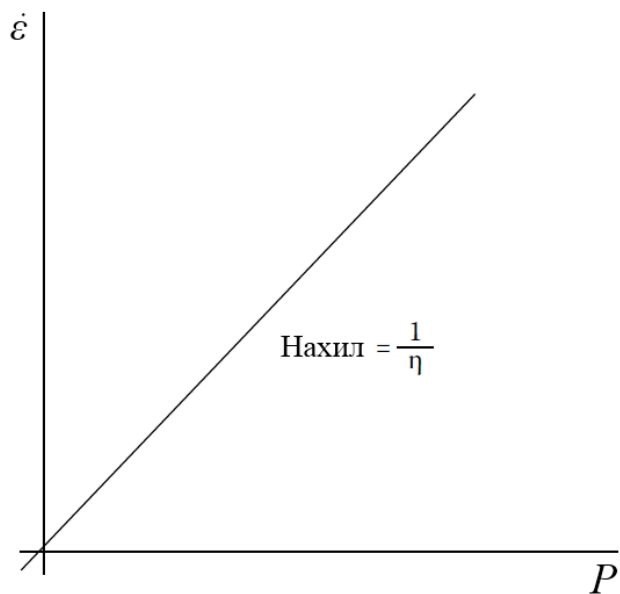


Рис. 2.3. В'язка деформація

Візуально цю модель найкраще відображає циліндр, що заповнений в'язкою рідиною з поршнем, який не щільно прилягає до стінок і тому може вільно рухатись (рисунок 2.4).

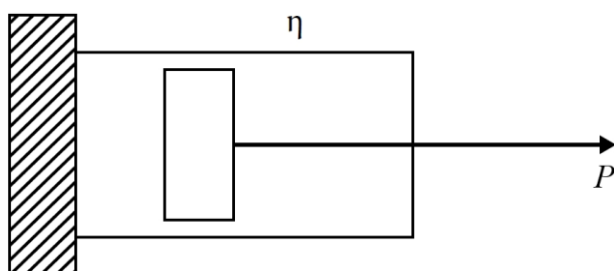


Рис. 2.4. Модель ідеально в'язкої рідини Ньютона

3. Модель пластичної поведінки (модель ідеально пластичного тіла Сен-Венана–Кулона). Деформаційна поведінка пластичних тіл (паст, концентрованих глинистих суспензій) є достатньо складною і потребує використання складних моделей. Так, для пластичних тіл характерним є нелінійна залежність деформації від прикладеного напруження. Однак, найбільш характерною рисою пластичних тіл є здатність деформуватися під дією прикладених напружень і зберігати одержану форму після зняття навантаження. Такі пластичні властивості глин лежать в основі тисячолітнього гончарного ремесла. Таким чином, при прикладеному

напруженні менше за граничну величину (границю текучості) деформація $\dot{\epsilon}$, відповідно, швидкість деформації відсутні. Деформаційний процес починається тільки при досягненні і перевищенні граничного напруження зсуву P^* , в подальшому, не потребує підвищення напруження. В основі елементарної реологічної моделі лежить закон зовнішнього (сухого) тертя, відповідно до якого деформація відсутня, якщо напруга зсуву менше деякої величини, що називається граничним напруженням зсуву P^* . При цьому сили тертя не залежать від нормальної (перпендикулярної поверхні) сили. Така залежність графічно наведена на рисунку 2.5.

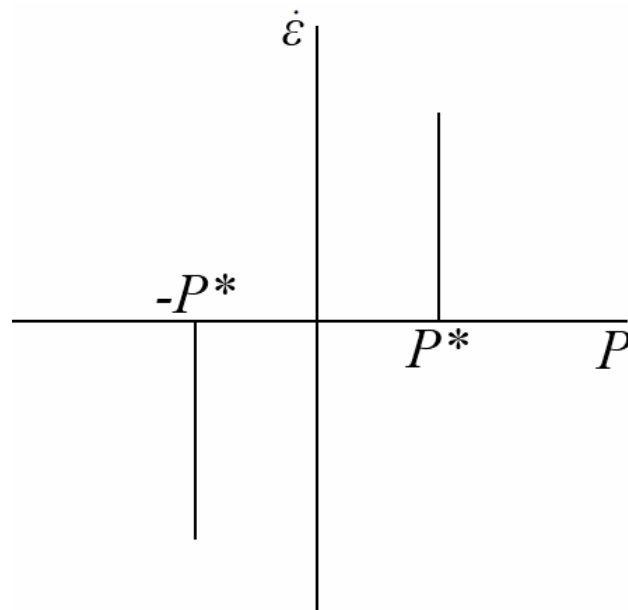


Рис. 2.5. Пластична деформація

Механічним аналогом цієї моделі може слугувати дві дощечки, що прикладені одна до одної (рисунок 2.6).

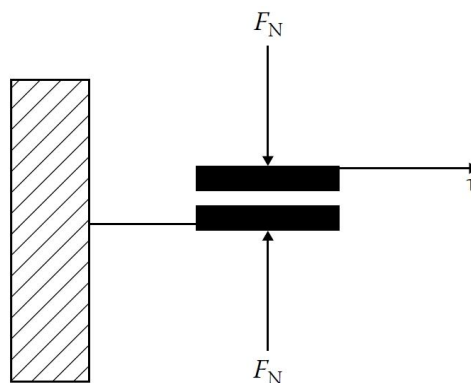


Рис. 2.6. Модель ідеально пластичного тіла Сен-Венана – Кулона

Слід підкреслити, що оскільки енергія, що витрачається при навантаженні пружного елемента Гука повністю повертається після припинення дії сили, він відноситься до, так званих, консервативних систем. Інші ж два елемента, в яких під час деформаційного процесу відбувається перетворення енергії деформації в теплоту, відносяться до дисипативних систем.

Всі ці прості моделі не підходять для адекватного опису більш складних реальних силікатних систем: розтопів, керамічних шлікерів, пластичних глинистих мас, тощо. В цьому разі доцільно використовувати більш складні моделі, що можуть складатися з двох і, навіть більше, простих моделей. При побудові таких моделей слід керуватись наступними простими правилами. Поєднання елементарних елементів між собою можливо в послідовному або паралельному варіанті. При послідовному з'єднанні елементів повне навантаження P , що приходиться на кожен окремий елемент, є однаковим:

$$P = P_1 = P_2 = P_3 = \dots P_n. \quad (2.4)$$

В той же час, повна деформація системи ε чи її швидкість $\dot{\varepsilon}$ є сумою цих величин:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots \varepsilon_n \quad (2.5)$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 + \dot{\varepsilon}_3 + \dots \dot{\varepsilon}_n. \quad (2.6)$$

При паралельному з'єднанні елементів, навпаки, величини деформацій ε чи їх швидкостей $\dot{\varepsilon}$ є однаковими для всіх елементів, а повне навантаження P буде складатися з навантажень на окремих елементах:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots P_n \text{ та} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \dots \varepsilon_n, \quad (2.8)$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_3 = \dots \dot{\varepsilon}_n. \quad (2.9)$$

Беручи до уваги вищевикладене можна легко побудувати моделі, що достатньо точно описують реальні системи. Розглянемо найбільш важливі з них.

1. *Модель Максвелла*, включає два послідовно поєднані елемента у вигляді елемента пружної поведінки та елемента в'язкої поведінки (рисунки 2.7). Модель є доброю ілюстрацією до ідей Максвелла про відсутність чіткої границі в деформаційній поведінці твердого тіла та

рідини. Оскільки в цій моделі елементи поєднані послідовно, то загальне навантаження передається повністю на елементи Гука та Ньютона.

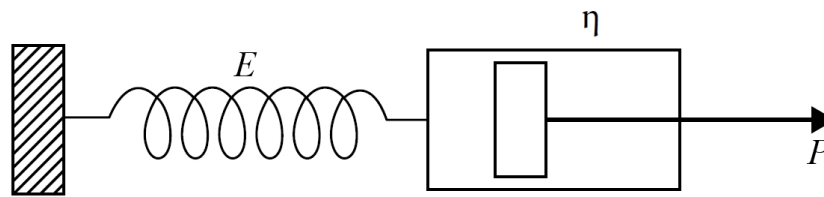


Рис. 2.7. Модель Максвелла

При цьому сумарна деформація дорівнює сумі пружної та в'язкої деформацій:

$$\varepsilon = \varepsilon_G + \varepsilon_\eta = \frac{P}{E} + \int_0^t \left(\frac{P}{\eta} \right) dt. \quad (2.10)$$

Сумарна швидкість деформації також є сумою швидкостей пружної та в'язкої деформацій:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_G}{dt} + \frac{d\varepsilon_\eta}{dt}. \quad (2.11)$$

Деформаційний процес в цій моделі розвивається миттєво до γ_0 , величина якої визначається пружним елементом в якому, на початковому етапі, і зосереджена вся витрачена робота. Деформація в'язкого елемента при цьому дорівнює нулеві. В подальшому, оскільки загальна деформація є постійною величиною, під дією пружного елемента відбувається деформація в'язкого елемента (рух поршня в циліндрі). Це призводить до спаду напруження. Вираз для швидкості деформації при умові сталості напруження можна записати:

$$\left(\frac{1}{E} \right) \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\eta} = 0. \quad (2.12)$$

Після інтегрування цього виразу при умові відповідних початкових умов отримуємо:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-t}{t_r} \right). \quad (2.13)$$

Величина $t_r = \eta / E$, що має розмірність часу, називається періодом релаксації і вже була частково охарактеризована в розділі 1. Вона є важливою характеристикою, що описує поступовий спад в часі напружень

в пружно-в'язкому тілі (релаксація напружень). На графіку спад напружень в часі відображається відповідною кривою, а період релаксації чисельно відображається точкою перетинання дотичної до цієї кривої з віссю абсцис (рисунок 2.8). Чисельно величина $t_r = \eta / E$ представляє собою час, за який початкова напруга P_0 в тілі зменшується в e разів.

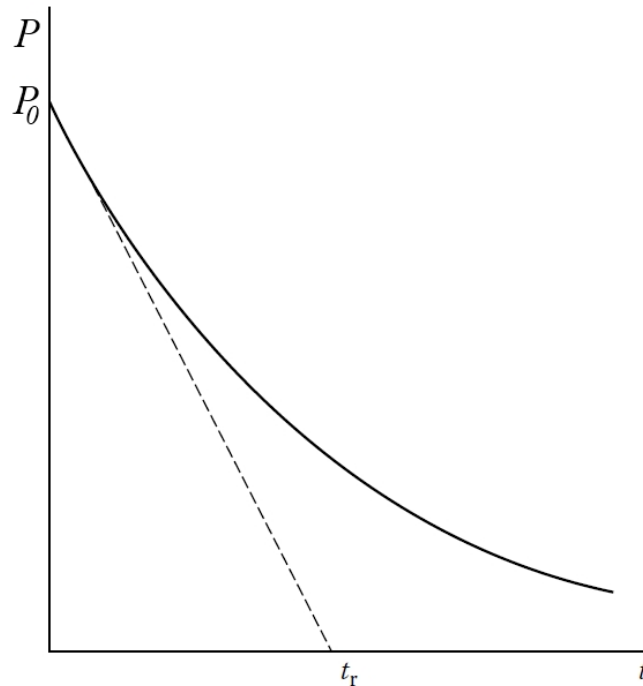


Рис. 2.8. Релаксація напружень

Таким чином, модель Максвелла описує пружно в'язку рідину, що може текти під дією будь-яких, навіть найменших навантажень. З попереднього рівняння слідує, що різкої границі між твердими тілами і тіло поводить себе, як тверде. Якщо ж час релаксації малий порівняно з часом дії сили, то тіло поводить себе як типова рідина. тіло поводить себе, як тверде. Якщо ж час релаксації малий порівняно з часом дії сили, то тіло поводить себе як типова рідина. Як приклад можна навести в'язку деформацію гірських масивів протягом геологічних епох під дією величезних тисків.

2. *Модель Кельвіна–Фойгта* також є моделлю в'язко пружного тіла, але, на відміну від попередньої моделі Максвелла, описує тіло, що здатне відновлювати свої властивості після зняття навантаження (еластичність). Як і попередня модель, вона включає два елемента, пружної та в'язкої поведінки, але з'єднаних не послідовно, а паралельно (рисунок 2.9).

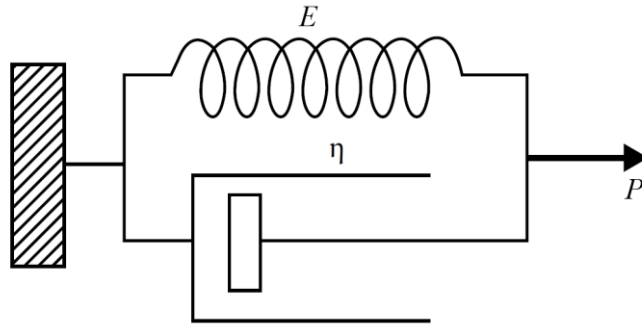


Рис. 2.9. Модель Кельвіна–Фойгта

При такому з'єднанні деформації обох елементів є однакові, а напруження підсумовуються. При постійному напруженні в'язкий елемент не дозволяє миттєво розвинути деформації в пружному елементі. Як наслідок, результуюча деформація повільно розвивається в часі, при цьому її швидкість дорівнює:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{P_\eta}{\eta} = \frac{(P_0 - P_G)}{\eta} = \frac{(P_0 - E\varepsilon)}{\eta}. \quad (2.14)$$

Після інтегрування маємо:

$$\varepsilon = \frac{(P_0 / E)}{[1 - \exp(-t / t_r)]}. \quad (2.15)$$

Аналіз одержаної залежності показує поступове зростання деформації, котре однак гальмується з часом до досягнення її граничного значення (рисунок 2.10).

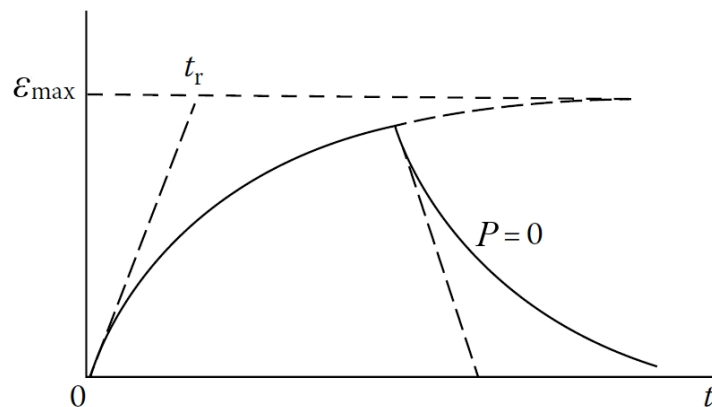


Рис. 2.10. Розвиток деформацій відповідно до моделі Кельвіна–Фойгта

Після зняття напруження має місце зворотній процес, з поверненням системи до вихідного стану. На відміну від звичайної пружності,

що притаманне пружним тілам і для якої досягнення рівноважного стану потребує долі секунди, еластичність чи пружна післядія потребує для свого повного розвитку значно більшого часу. При цьому, якщо чисто пружні деформації (за законом Гука) в твердих тілах не перевищують 0,1 %, то еластичні деформації (в полімерах) можуть становити декілька сотень відсотків.

3. *Модель Бінгама* також складається з двох елементів – паралельно з'єднаних в'язкісного елемента та елемента сухого тертя (рисунок 2.11).

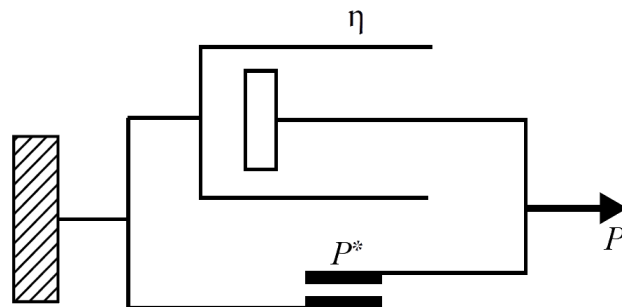


Рис. 2.11. Модель Бінгама

Іноді в цю модель додатково включають і пружний елемент Гука, що приєднують одночасно до двох інших паралельно з'єднаних елементів. Деформація в такому складному елементі буде розвиватися тільки при перевищенні граничного напруження зсуву в елементі сухого тертя (рисунок 2.12).

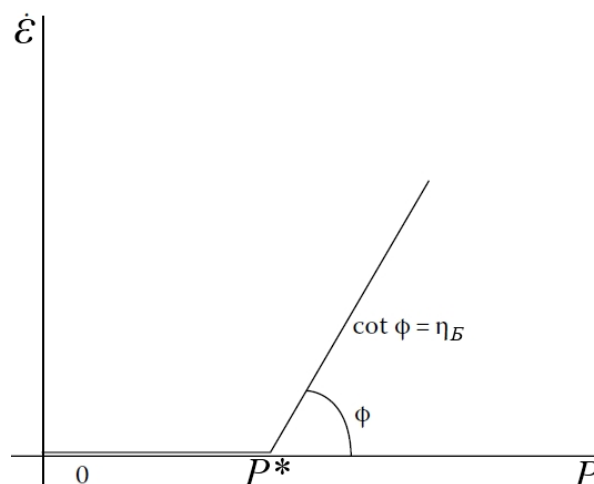


Рис. 2.12. Розвиток деформацій відповідно до моделі Бінгама

При цьому швидкість деформації буде визначатися різницею між прикладеним (P) і граничним напруженням зсуву (P^*):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{(P - P^*)}{\eta_B}. \quad (2.16)$$

Така модель широко застосовується при опису реологічної поведінки розбавлених глинистих суспензій, в яких, однак, вже існує стійка структура.

Для ще більшого наближення математичного опису до характеристик деформаційного процесу в складних реальних системах використовують ще більш ускладнені моделі, котрі включають перелічені вище моделі Максвелла, Кельвіна, Бінгама, які поєднані між собою різними способами. Такі системи можуть характеризуватися не одним, а декількома величинами періоду релаксації. Відповідно, математичні рівняння, що описують такі моделі є достатньо складними, що суттєво утруднює їх якісний аналіз. Прикладом такої ускладненої моделі є модель, що включає послідовне поєднання моделей Максвелла і Кельвіна (рисунок 2.13).

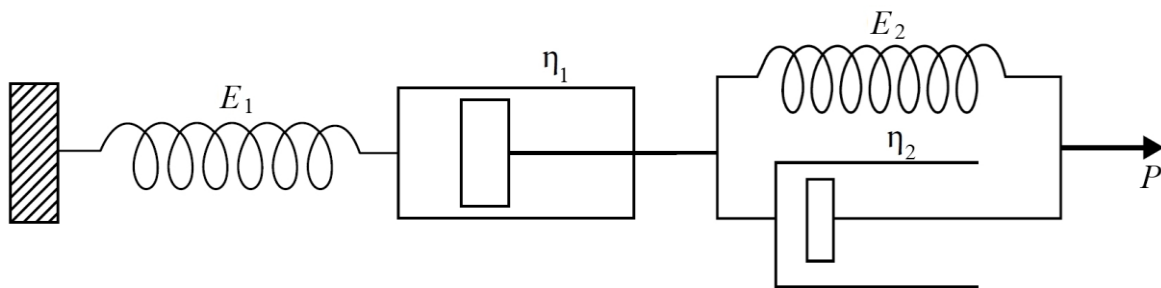


Рис. 2.13. Комбінована модель Максвелла та Кельвіна–Фойгта

Така модель дозволяє описати систему, яка при навантаженні характеризується виникненням пружної деформації та еластичної деформації, а також здатністю до релаксації напружень. Математично така модель описується наступним рівнянням (при постійному навантаженні $P = const$):

$$\varepsilon = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{\eta_1}t + \frac{P}{E_2}(1 - e^{-t/\theta}), \quad (2.17)$$

де E_1 – модуль пружності, E_2 – модуль повільної еластичної деформації, θ – час релаксації деформації.

Слід відмітити, однак, що навіть найбільш ускладнені моделі, що складаються з комбінації декількох елементів, не завжди, в повній мірі

можуть бути використані для характеристики реальних систем із-за прийнятих при побудові таких моделей суттєвих спрощень.

2.2 Методи визначення структурно-механічних властивостей дисперсних систем

Для визначення структурно-механічних властивостей дисперсних систем розроблений цілий ряд спеціальних методів, що дозволяють охарактеризувати реологічну поведінку різних за своєю природою пружно-пластичних тіл. Коротко розглянемо принцип дії основних і найпростіших з них, що дають змогу, однак, дати оцінку структурно-механічних властивостей силікатних систем в усьому діапазоні їх значень: від суспензій і структурованих дисперсій до паст і твердоподібних тіл.

1. Прилад Вейлера–Ребіндера. Використовується для визначення структурно-механічних властивостей розбавлених суспензій. Основним робочим елементом в цьому приладі є рифлена пластина, яка занурена в суспензію, що досліджується (рисунок 2.14).

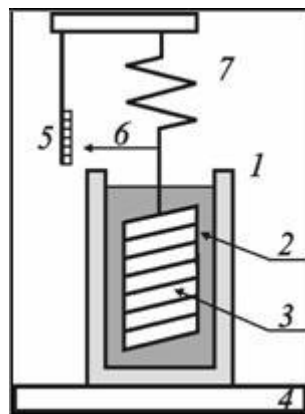


Рис. 2.14. Прилад Вейлера–Ребіндера (пластометр): 1 – посудина, 2 – суспензія, 3 – пластина, 4 – рухомий стіл, 5 – шкала, 6 – індикатор, 7 – пружина

До пластини прикладається змінне за величиною напруження, а величина відповідного зміщення фіксується спеціальним пристроєм.

2. Ротаційний віскозиметр є одним з найбільш вживаних в науково-технічній практиці приладів для вивчення реологічних

властивостей суспензій. Робочим елементом в ньому є система коаксіальних циліндрів в зазор між якими поміщається суспензія, що досліджується (рисунок 2.15).

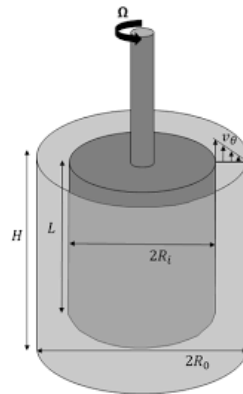


Рис. 2.15. Типова схема віскозиметра з коаксіальною системою циліндрів

Зазвичай зовнішній циліндр є нерухомим, в той час як внутрішній циліндр може обертатися. В ротаційних віскозиметрах може бути застосовано два режими роботи. По-перше, в режимі вимірювання може витримуватися постійна швидкість деформації, що забезпечується постійною швидкістю обертання внутрішнього циліндра. Спеціальний динамометричний прилад, який пов'язаний з ротором, при цьому фіксує відповідне напруження зсуву. По-друге, до ротора може бути прикладений постійний крутильний момент і фіксується кутова швидкість його обертання, що пропорційна швидкості деформації системи.

3. Прилад Толстого застосовується для дослідження пастоподібних систем. В ньому дві невеликі рифлені пластини розміщені горизонтально одна над другою, при цьому нижня пластина жорстко закріплена на масивній основі (рисунок 2.16.). Зразок поміщається між пластинами і до верхньої пластини прикладається відповідне напруження зсуву. В результаті вимірів фіксується процес розвитку деформацій в часі, що дає змогу повністю охарактеризувати структурно-механічні властивості пружно-пластичних систем.

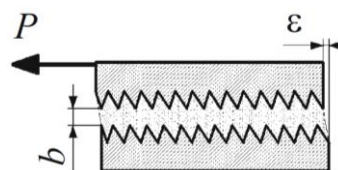


Рис. 2.16. Схема розміщення пластин в приладі Толстого

4. Конусний пластометр використовується для дисперсних систем з малим вмістом дисперсійної фази. Такі системи розповсюджені, наприклад, в технології кераміки при одержанні напівфабрикату при виробництві керамічної плитки. Основним робочим елементом є металевий конус, що під дією контрольованого навантаження (F) занурюється в зразок, характеристики якого визначаються (рисунк 2.17).

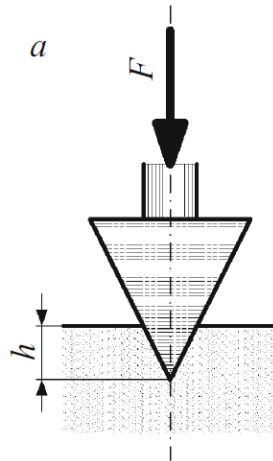


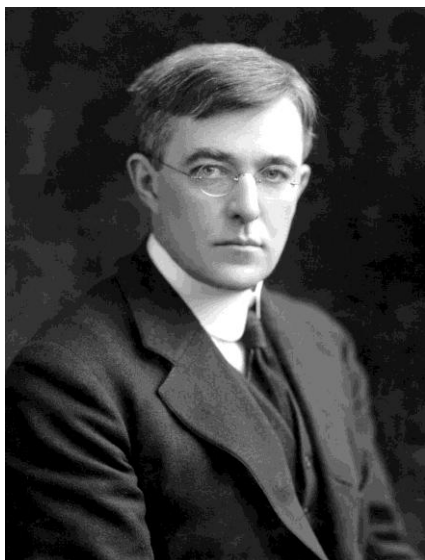
Рис. 2.17. Схема головної частини конічного пластометра

Величина деформації при цьому фіксується спеціальними датчиками. Зазвичай такими датчиками є мікрометри.

Контрольні завдання та запитання

1. Назвіть найпростіші ідеальні реологічні моделі. Як залежать деформації цих моделей від прикладеного навантаження?
2. Яка реологічна модель ілюструє пружно-в'язкі властивості систем? Що собою являє час релаксації напруження? Який взаємозв'язок (якісний) між часом релаксації і агрегатним станом тіл?
3. Яка реологічна модель ілюструє еластичність (пружну післядію)? Як змінюється в часі деформація в'язко-пружного тіла?
4. Яка реологічна модель ілюструє пластичні властивості дисперсних систем? Якими параметрами характеризують міцність структур?
5. Які контакти між частинками можуть виникати при утворенні просторових структур в дисперсних системах і яка їхня міцність?

6. Як класифікують дисперсні системи за їх реологічними властивостями? Наведіть типові криві течії для них.
7. Що називають відносною, питомою і характеристичною в'язкістю?
8. Поясніть принцип дії приладу Вейлера–Ребіндера.
9. Поясніть принцип дії ротаційних віскозиметрів. Для яких систем використовуються прилади цього типу?
10. Поясніть принцип дії приладу Толстого. Для яких систем використовується прилад такої конструкції?
11. Поясніть принцип дії конічного пластометра.
12. Яким чином розміри частинок і взаємодія між ними впливають на структурно-механічні властивості дисперсних систем?
13. Наведіть закон Гука. Які величини входять в його формулу?
14. Наведіть закон Ньютона для моделі в'язкої поведінки. Які величини входять в його формулу?
15. Які елементи входять у модель Максвелла?
16. Що таке період релаксації?
17. Які елементи входять у модель Бінгама?
18. Що таке граничне напруження зсуву?
19. Яка модель найбільш повно описує реологічні властивості дисперсій глинистих мінералів?
20. Наведіть схематичний графік розвитку деформацій відповідно до моделі Бінгама.



Ірвінг Ленгмюр

(1881 – 1957)

Американський хімік та лауреат Нобелівської премії з хімії «за відкриття і дослідження в області хімії поверхневих явищ» (1932 р.). Був членом Національної академії наук США, іноземним членом Лондонського королівського товариства. Народився 31 січня 1881 року в Нью-Йорку, США. Ірвінг Ленгмюр відвідував школи в Нью-Йорку, Філадельфії та Парижі. У 1899 році вступив до Інституту Пратта в Брукліні та у 1903 році отримав диплом інженера-металурга. Після закінчення інституту переїхав до Німеччини, де продовжив своє навчання в Геттінгенському університеті під керівництвом В. Нернста. Працював під керівництвом Нернста. І. Ленгмюр вивчав поверхневий натяг, адсорбцію, поведінку тонких плівок на рідких і твердих тілах також описав хімічну поведінку поверхонь і вивів рівняння ізотерми мономолекулярної адсорбції (рівняння Ленгмюра). Серед його винаходів виділяють атомно-водневе зварювання та парадокс Ленгмюра. Спільно зі своєю ученицею К. Блоджетт (1930-ті роки) розробив метод формування моно- і полімолекулярних плівок (метод Ленгмюра-Блоджетт). На сьогоднішній день така технологія активно використовується для виготовлення сучасних приладів в електроніці.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В НЕОРГАНІЧНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

3.1 Коагуляційне і конденсаційно-кристалізаційне структуроутворення в дисперсних системах

Фізико-механічні і фізико-хімічні властивості різноманітних дисперсних систем, що оточують нас в навколишньому середовищі (грунти, завіси в річках та озерах, аерозолі, та ін.), а також технічних дисперсних матеріалів (цементний камінь, керамічні вироби, бурові розчини, фарби, та ін.) визначаються не тільки природою дисперсної фази і розмірними характеристиками частинок, а і типом контактів між первинними частинками.

За станом дисперсні системи поділяються на вільно дисперсні, в яких частинки не утворюють суцільного твердого каркасу, і зв'язано дисперсні, в яких частинки утворюють безперервну структурну сітку з підвищеними фізико-механічними властивостями.

За типом контактів зв'язано дисперсні системи можна поділити на коагуляційні, конденсаційні і кристалізаційні системи. В коагуляційних системах контакти між частинками здійснюються за рахунок достатньо слабких ван-дер-ваальсових сил зі збереженням тонкого прошарку рідкої фази між частинками (рисунок 3.1).

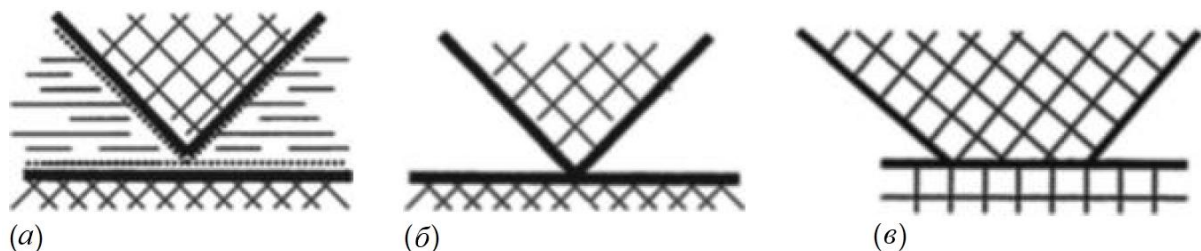


Рис. 3.1. Типи контактів в дисперсних системах: *а* – коагуляційні, *б* – конденсаційні, *в* – кристалізаційні

Типовим прикладом таких систем є бурові розчини в яких глинисті частинки утворюють в воді безперервну структурну коагуляційну сітку. В конденсаційних системах контакти між частинками здійснюються також за рахунок ван-дер-ваальсових сил, але частинки між собою контактують безпосередньо, без збереження прошарків рідини між ними. Внесок

близькодійючих (валентних) сил при безпосередньому «точковому» контакті частинок (по одній або декількох структурних комірках) зазвичай є невеликим і, в будь-якому разі, не перевищує внесок ван-дер-ваальсових міжмолекулярних сил. Прикладом таких систем є висушені керамічні пресовані напівфабрикати. І, нарешті, в кристалізаційних системах контакти між частинками здійснюються за рахунок звичайних іонно-ковалентних зв'язків, що формуються при високих температурах, як при випалі кераміки, або внаслідок протікання реакцій в рідкій фазі, як при твердінні цементного тіста. Площа таких контактів є достатньо великою (порівняно з конденсаційними контактами), так що в цьому випадку можна говорити про часткове злипання (коалесценцію) твердих частинок.

Теоретичні та експериментальні приблизні оцінки максимальної міцності коагуляційних контактів між гладкими частинками з радіусом $r \sim 10^{-7}$ Н дають значення $p \sim 10^{-7}$ Н. Оцінки мінімальної міцності кристалізаційних контактів дають також $p \sim 10^{-7}$ Н. При цьому по мірі збільшення площини кристалізаційних контактів їх міцність може зростати на декілька порядків і досягти достатньо великих значень до $10^{-4} - 10^{-3}$ Н. Треба підкреслити умовність границі між конденсаційними та кристалізаційними контактами оскільки важко провести чітку границю переходу від простого дотику між частинками до їх часткового «злипання».

Розглянемо особливості формування коагуляційних структур. Проблема структуроутворення в колоїдних системах, а глинисті системи є саме такими, тісно пов'язана з питаннями стійкості таких систем. Для самочинного руйнування коагуляційної структури з утворенням термодинамічно стійкого колоїдного розчину необхідною умовою є зменшення вільної енергії системи (ΔG):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.1)$$

Збільшення ентропії (ΔS) в процесі диспергування призводить до зменшення вільної енергії, оскільки система набуває більш ймовірного стану з рівномірним розподілом дисперсної фази в рідкому середовищі. Для другого члену в вищенаведеному рівнянні зміна внутрішньої енергії системи складається з витрат енергії на розрив зв'язків між частинками

(роботи когезії) і виграшу енергії за рахунок сольватаційної взаємодії поверхні частинок з дисперсійним середовищем. Таким чином можна сказати, що самочинне диспергування конденсованих фаз можливе, якщо збільшення вільної енергії системи, що пов'язане зі збільшенням поверхні при диспергуванні, компенсується зростанням ентропії змішування та енергією сольватаційної взаємодії.

Коагуляційні структури легко формуються при втраті дисперсною системою агрегативної або седиментаційної стійкості. При цьому, в першому випадку, може утворюватися коагуляційна структура, що пронизує весь вільний об'єм рідини, як в суспензіях бентонітових глин, навіть при незначному вмісті твердої фази (декілька відсотків). В другому випадку формується сильно оводнений осад, що може містити більше ніж дев'яносто відсотків води, як для осадів, що утворюються в процесах водопідготовки на водопровідних станціях.

Принциповою різницею між коагуляційними і кристалізаційними структурами є здатність перших і нездатність других до повної зворотності по відношенню до механічного впливу. Здатність коагуляційних контактів до самочинного відновлення після руйнації обумовлює тиксотропні властивості коагуляційних структур. Можна сказати, що тиксотропія – це здатність системи до ізотермічного зворотного перетворення золя в гель. Сутність тиксотропії полягає в тому, що зв'язки, котрі були зруйновані в процесі механічного впливу, відновлюються в результаті випадкових зіткнень частинок, які знаходяться в броунівському русі. Взаємодія між частинками призводить до утворення зв'язків між ними і утворення тривимірної сітчастої структури – гелю. Сили, що діють між частинками (ван-дер-ваальсові, водневі) є значно слабшими за сили, що діють в середині твердої фази (іонні, ковалентні) і, тому, легко розриваються в процесі деформації.

Характерною особливістю тиксотропії є її чітко виражена залежність від часу. Під впливом механічного навантаження структурні зв'язки в гелі поступово руйнуються і в'язкість системи асимптотично знижується до найнижчого для даної швидкості деформації рівня, що відповідає стану «золлю». Перехід гелю в золь і, навпаки, може бути відтворюваний багатократно.

Слід підкреслити, що швидкість цих двох протилежних процесів може суттєво відрізнитися в часі. Якщо руйнування тиксотропної структури може відбутися за секунди або хвилини, то для повного відновлення структури потрібним є значно більший час – години або навіть місяці. У такому випадку, значна частина структурної міцності (до 30 – 50 %) може встановлюватись за короткий початковий період часу, але повне відновлення структури є значно повільнішим. Достатньо висока швидкість відновлення часто має велике значення при застосуванні тиксотропних систем в технологічних процесах. Тиксотропія часто зустрічається в природі. Це так звані «пливуні» в ґрунтах; протоплазма в клітинах живих організмів.

Явище тиксотропії широко використовується і в техніці. Це технологічні розчини при бурінні свердловин на нафту та газ, фармацевтичні препарати. Яскравим прикладом тиксотропних систем є звичайні масляні фарби. При їх нанесенні на вертикальну поверхню руйнується відповідна тиксотропна коагуляційна структура в результаті чого фарби легко розтікаються на поверхні. В той же час, після нанесення, фарба мусить як найшвидше відновити свою структурну сітку для запобігання сповзання рідини донизу. Для підвищення тиксотропних властивостей останніх в них вводять спеціальні домішки: поліаміди, високодисперсні глини – бентоніти.

Протилежним за природою до явища тиксотропії є явище дилатансії, що проявляється в невеликому супротиві системи до низького за величиною напруження зсуву і, навпаки, підвищеному супротиві при великому зусиллі зсуву. Дилатансія характерна для дуже концентрованих агрегативно-стійких суспензій таких як, наприклад, деякі зразки пластизолу ПВХ. В них кількість введеного пластифікатора ледь вистачає для покриття поверхні і заповнення простору між частинками, які, таким чином, є дуже щільно упакованими. В стані спокою чи при низькій швидкості деформації пластифікатор повністю змочує поверхню, що дає частинкам змогу вільно рухатися одна відносно іншої. Тому при низьких швидкостях зсуву такі пластизолі поведуть себе як рідини. Однак при підвищенні швидкості зсуву тонкі прошарки пластифікатора будуть прориватися і частинки заклинюють одна

одну. При цьому пластифікатора стає недостатньо для повного заповнення порожнього простору в пластизолі і його в'язкість починає зростати.

Оскільки контакти між частинками в різноманітних за природою дисперсних системах є головними носіями їх міцності, вивчення механізму формування одиничних контактів, впливу на ці процеси природи поверхні окремих частинок, складу дисперсійної фази, внеску окремих її компонентів складає наукову основу розробки методів одержання неорганічних матеріалів з наперед заданими оптимальними властивостями. Особливо треба підкреслити визначальну роль поверхневих явищ в усіх процесах структуроутворення в дисперсних системах і необхідність саме такого підходу при аналізі технологічних процесів одержання нових високоміцних матеріалів.

Закономірності іонної адсорбції будуть розглянуті нижче, в наступному розділі.

3.2 Особливості структуроутворення в низькоконцентрованих дисперсіях

Основні риси процесів структуроутворення в дисперсних системах проявляються найбільш повно при розгляді низькоконцентрованих систем. Тому ми розглянемо ці процеси детальніше.

Як відомо, всі дисперсні системи можна поділити за характером їх взаємодії з дисперсійним середовищем, що отримало назву ліофільності дисперсної фази. В тому випадку, коли розглядаються водні системи, говорять про гідрофільність дисперсних систем, а вода, що знаходиться біля поверхні частинок і зазнає дії поверхневих сил, називається зв'язаною водою. Таким чином, гідрофільність як окремий випадок ліофільності можна розглядати як характеристику інтенсивності молекулярної взаємодії води з поверхнею твердих тіл.

Полярні групи, що можуть знаходитися на поверхні твердих тіл (ОН, NH₂, COOH та ін.), інтенсивно взаємодіють з молекулами води і така поверхня отримала назву «гідрофільної». Навпаки, поверхневі вуглеводневі радикали, не взаємодіють з водою і, тому, органофілізована поверхня отримала назву «гідрофобної».

До ліофільних систем відносяться молекулярні колоїди і ліофільні суспензії (глини, мила), що диспергуються в рідкому середовищі самочинно з утворенням стійких колоїдних розчинів. Мірою енергії взаємодії твердої фази з рідким середовищем є крайовий кут змочування, що може наближатися до нуля при повному змочуванні поверхні. Явище флоатації, що є основним методом збагачення руд в гідрометалургії, цілком засновано на явищі вибіркового змочування.

На жаль, для дисперсних систем, визначення крайових кутів зустрічає значні труднощі. Тому для кількісної оцінки величини гідрофільності використовують значення теплових ефектів змочування чи адсорбції, що характеризують енергію взаємодії молекул дисперсійного середовища з поверхнею. В теорії ліофільності дисперсних матеріалів часто використовують коефіцієнт фільності β , що представляє собою відношення теплоти змочування водою до теплоти змочування вуглеводом (бензолом, гептаном, *n*-гексаном). Для гідрофільних речовин $\beta > 1$, для гідрофобних – $\beta < 1$.

На основі калориметричних даних по змочуванню гідрофільних речовин, А. В. Думанський в першій половині ХХ сторіччя встановив, що для багатьох високомолекулярних речовин, таких як крохмаль, целюлоза, агар, желатина, а також для силікагелю, мил та ін. відношення теплоти змочування до кількості зв'язаної води є постійною величиною і дорівнює 80 кал на 1 г зв'язаної води, тобто 1440 кал на 1 моль. Ця залежність отримала назву правила Думанського і широко використовується в практиці. Класифікація форм зв'язаної води буде розглянута далі при аналізі процесів сушіння та випалу керамічних систем в розділі 5.

Структуроутворення в низькоконцентрованих дисперсіях пов'язано з втратою ними седиментаційної і агрегативної стійкості. Схематично процеси переходу від вільнодисперсної до зв'язанодисперсної системи можна представити наступним чином. На першому етапі частинки твердої фази, що рівномірно розповсюджені в рідині, взаємодіють між собою по відносно гідрофобним ділянкам їх мозаїчної поверхні, за рахунок прояву ван-дер-ваальсових сил зчеплення. У випадку, коли гідрофобні ділянки займають значну частину поверхні, то процес коагуляції протікає

достатньо швидко і в результаті виникають компактні агрегати, що утворюють рихлі осади.

Якщо ж гідрофобні ділянки займають тільки невелику частину поверхні, то коагуляція проходить з утворенням суцільного рихлого коагуляційного каркасу, що може розповсюджуватись по всьому об'єму рідкої фази при дуже низькому вмісті твердої речовини. Треба також сказати, що в процесах структуроутворення глинистих систем дуже велику роль грає наявність електричного заряду на поверхні частинок, який нерівномірно розповсюджений по їх різних ділянках.

Графічно ілюстрацією, що показує перехід від вільнодисперсної системи до зв'язанодисперсної, може слугувати рисунок 3.2.

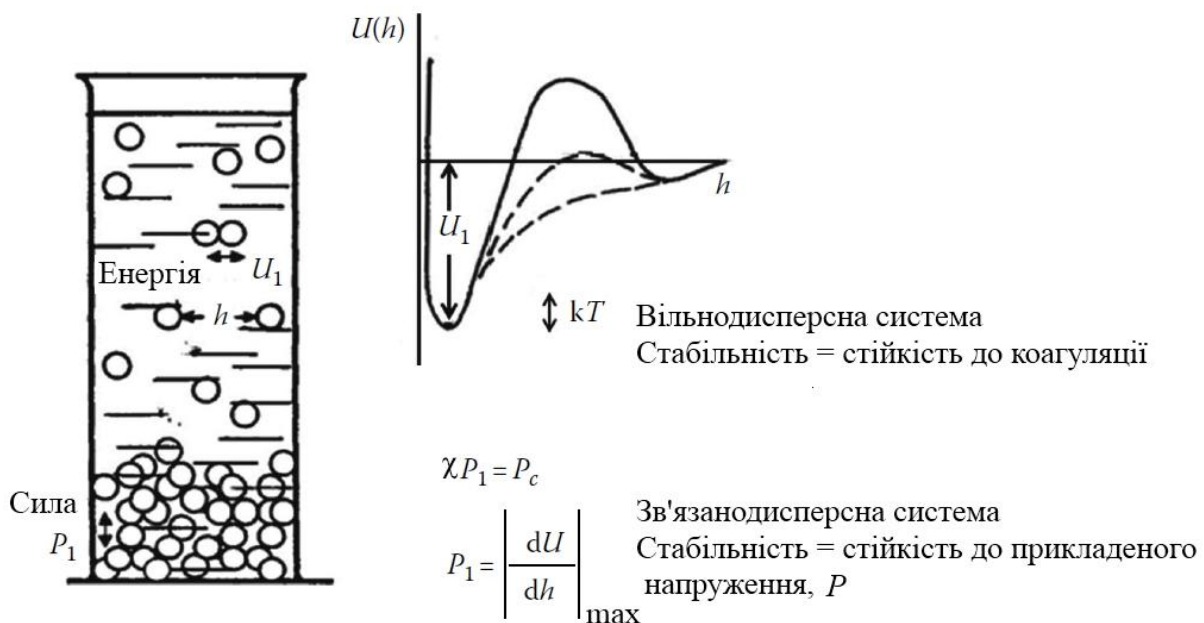


Рис. 3.2. Поняття стійкості у розведених та концентрованих дисперсних системах

Таким чином, основними факторами, що визначають формування структур при втраті агрегативної стійкості, є:

1. Електростатичний, обумовлений балансом сил притягування-відштовхування.
2. Адсорбційно-сольватний, який пов'язаний з наявністю шарів з адсорбованих на поверхні молекул або іонів, які перешкоджають зближенню частинок.

Другий фактор домінує в ліофілізованих системах і є дуже значним, особливо в важливих з практичної точки зору системах.

Теорія, що дала кількісну оцінку електростатичного фактору стійкості дисперсних систем, розроблена вітчизняними вченими Дерягіним та Ландау, а також Фервеем і Овербеком і отримала назву теорія ДЛФО (DLVO). В основних рисах теорія ДЛФО розглядає баланс сил притягування-відштовхування на основі аналізу спільної дії ван-дер-ваальсових сил тяжіння і електростатичних сил відштовхування між частинками. В залежності від балансу цих сил в тонкому прошарку рідини, що утворюється при наближенні частинок одна до одної виникає, так званий, «розклинюючий» тиск, що може мати чи позитивні значення, і в цьому випадку він перешкоджає подальшому наближенню частинок, чи негативні значення, і в цьому випадку він сприяє подальшому зближенню частинок до їх можливого безпосереднього контакту.

Енергія електростатичного відштовхування частинок за теорією ДЛФО становить:

$$U_{від} = 64c_0RT\lambda\gamma^2e^{-\frac{h}{\lambda}}, \quad (3.2)$$

де c_0 – концентрація протиіонів у розчині, λ – приведена товщина дифузного шару, γ – величина, що залежить від електростатичного потенціалу поверхні φ_0 , h – відстань між частинками.

Енергія молекулярного притягання відповідно становить:

$$U_n = -\frac{A}{12\pi h^2}, \quad (3.3)$$

де A – стала Гамакера.

В зв'язку з тим, що ці дві енергії змінюються за різними законами: енергія відштовхування за експоненційним, а притягання – за ступеневим, то на малих відстанях головний внесок в сумарну енергію будуть робити сили притягання. Це обумовлює виникнення глибокого «ближнього» мінімуму на кривій сумарної потенційної енергії двох частинок (рисунок 3.3). На великих відстанях також сили притягання будуть превалювати. Однак, на середніх відстанях на кривих потенційної енергії можливий локальний максимум, що перешкоджає зближенню частинок і їх можливому подальшому злипанню. Цей максимум (потенційний бар'єр)

утворює на потенційних кривих так званий «дальній» або «вторинний» мінімум, котрий, однак, не є таким глибоким, як «ближній» мінімум.

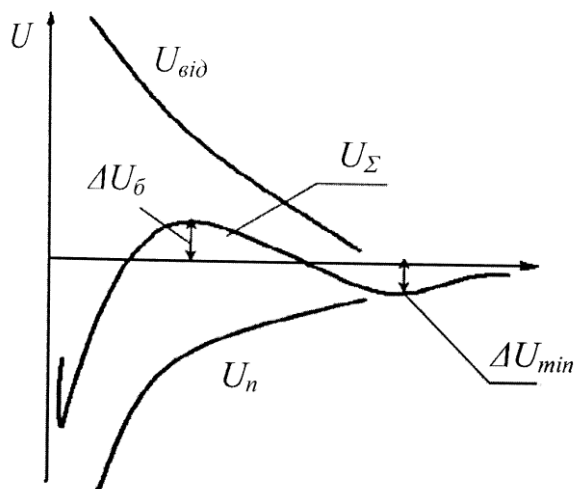


Рис. 3.3. Залежність потенційної енергії взаємодії двох заряджених поверхонь від відстані між ними

Наявність саме «дальнього» потенційного мінімуму є теоретичним обґрунтуванням можливості формування контактів між частинками з тонким прошарком рідини між ними (коагуляційних структур).

Існуючі теоретичні і експериментальні дані для різних матеріалів, які включають полімери, каталізатори, різні періодичні колоїдні структури, свідчать про те, що міцність дальнього коагуляційного контакту складає приблизно $10^{-12} - 10^{-11}$ Н, а ближнього коагуляційного контакту лежить в межах $10^{-10} - 10^{-9}$ Н, сягаючи в деяких випадках 10^{-7} Н.

Слід, однак, підкреслити, що теорія ДЛФО була розроблена і дає добре співпадіння розрахункових результатів з експериментальними даними тільки для гідрофобних систем. Застосування ж теорії ДЛФО для кількісного опису поведінки гідрофільних систем, таких як глинисті частинки в водному середовищі, не дає задовільних результатів. Це можна пояснити двома основними причинами. По перше, в дисперсіях з переважно гідрофільною поверхнею частинок, адсорбційно-сольватні шари з достатньо високими пружно-в'язкими властивостями на поверхні частинок, можуть грати навіть більшу роль в визначенні деформаційних властивостей таких систем ніж електростатичний фактор. Однак, враховуючи складність теоретичного опису таких структур, до сьогодні не створено відповідної прийнятної теорії.

Іншою причиною не відповідності теорії ДЛФО до глинистих систем є поведінка обмінних катіонів біля поверхні твердих іонообмінників при наближенні колоїдних частинок одна до другої. При малих відстанях між ними може відбуватися зміна знаку іонно-електростатичної взаємодії частинок і іонно-електростатичні сили із стабілізуючого фактору перетворюються в фактор, що обумовлює притягання частинок.

Утворення іонно-електростатичних зв'язків між глинистими частинками відбувається за рахунок електростатичного тяжіння негативно заряджених плоских базальних поверхонь частинок з боку позитивно заряджених катіонів, що знаходяться між ними. Зміна напрямку дії електростатичних сил відбувається поступово по мірі наближення частинок одна до одної.

Це пов'язано з перерозподілом обмінних катіонів у вузькій щілині між контактуючими поверхнями: для них стає більш енергетично вигідно не залишатися біля кожної окремої поверхні, а локалізуватися посередині щілини, тобто розміщатися в потенційній ямі. Таке розміщення катіонів буде призводити до взаємодії з обома контактуючими поверхнями і утворенню за рахунок цього іонно-електростатичних «містків» між частинками. Аналогічні іонно-електростатичні зв'язки існують між структурними пакетами слюд, в яких іони калію, що знаходяться між двома негативно зарядженими поверхнями, міцно зв'язують їх одна з одною, визначаючи високу стійкість та нездатність кристалічної структури цього мінералу до набухання.

Особливості формування коагуляційних структур у розбавлених дисперсіях можна простежити на прикладі реологічної поведінки таких систем, в тому числі глинистих суспензій. Для них, на відміну від звичайних рідин, характерним є залежність в'язкості від швидкості течії. Такі системи називаються аномальними або неньютонівськими рідинами. Для їх характеристики недостатньо тільки однієї постійної величини ньютонівської в'язкості і тому вводять поняття про ефективну в'язкість котра залежить від швидкості деформації (рисунок 3.4).

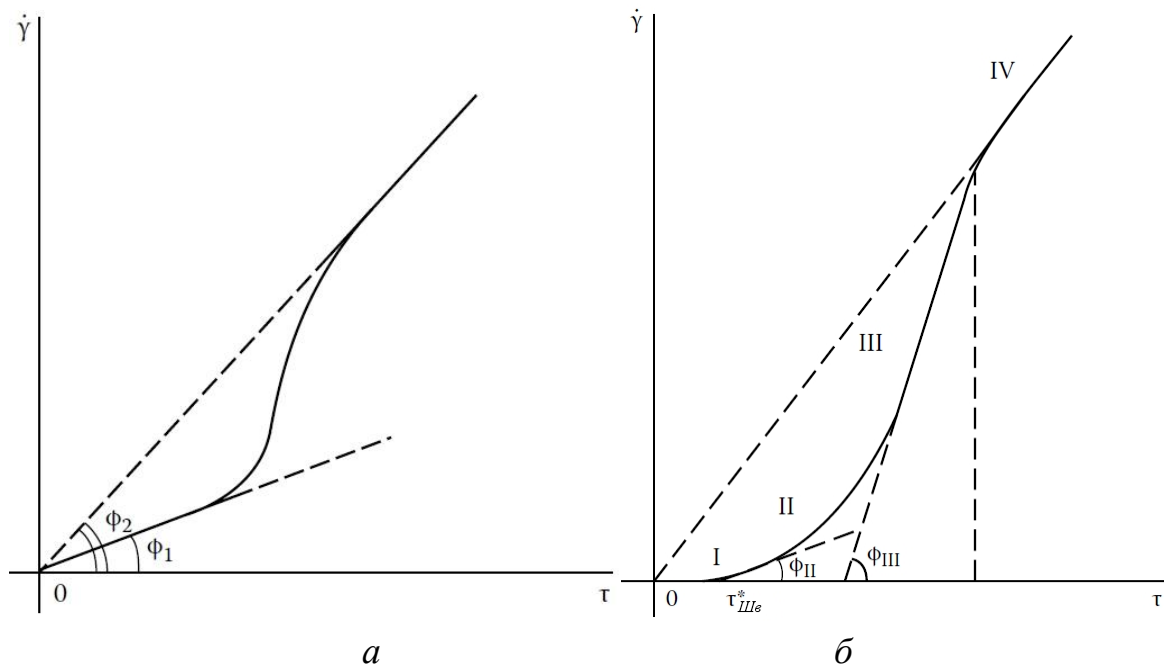


Рис. 3.4. Реологічна крива вільнодисперсних систем з анізометричними частинками [$\tan^{-1} \phi_1 = \eta_{\max}$, $\tan^{-1} \phi_2 = \eta_{\min}$] (а) та повна реологічна крива зв'язанодисперсної системи [$\tan^{-1} \phi_{II} = \eta_{III*}$, $\tan^{-1} \phi_{III} = \eta_B$] (б)

Особливо сильно в'язкість залежить від швидкості деформації в системах, де процеси структуроутворення повністю завершилися і вже утворився суцільна безперервна коагуляційна структура. Утворення безперервної структурної сітки можливе навіть при достатньо низьких концентраціях високодисперсних частинок в системі.

Прикладом різкої зміни в'язкості в зв'язанодисперсних системах може слугувати 5 – 6 % суспензія бентонітової глини в воді, що була попередньо тиксотропно зміцнена. В області найменших значень напружень зсуву спостерігається течія в практично незруйнованій коагуляційній структурі з величезною в'язкістю до 100 мільйонів пуаз. Але при зростанні напруження зсуву і при переході через границю текучості, що складає 25 дин/см² (2,5 Па), різко впадає в десятки мільйонів разів внаслідок лавиноподібного руйнування структури. При цьому в'язкість зменшується до 0,1 пуаза, що лише в 10 разів вище за в'язкість чистої води.

Контрольні завдання та запитання

1. Які бувають типи дисперсних структур?
2. Перерахуйте типи контактів у дисперсних структурах.
3. Які типи хімічного зв'язку характерні для дисперсних структур?
4. Що таке коагуляційна структура та яка її роль у техніці.
5. Дайте визначення коагуляційно-кристалізаційної структури.
6. Що таке тиксотропія та яка її роль у техніці?
7. Назвіть та поясніть основні фактори, що визначають формування структур при втраті агрегативної стійкості.
8. Наведіть приклади зв'язано-дисперсних систем.
9. Назвіть умови переходу зв'язано-дисперсних систем до вільнодисперсних.
10. Яким чином відбувається перехід від коагуляційних до кристалізаційних контактів у дисперсних системах?
11. Як впливає площа контактів на міцність структур?
12. Наведіть приклади конденсаційних систем, що для них характерно?
13. Наведіть приклади коагуляційних систем.
14. Від чого залежить явище тиксотропії?
15. Що таке дилатансія? Для яких систем характерне явище дилатансії?
16. Які поверхні називають гідрофільними та що для них характерне?
17. Для чого використовують коефіцієнт фільності β ?
18. Для опису яких дисперсних систем підходить теорія ДЛФО?
19. Чому не можна описати суспензії глинистих мінералів з використанням теорії ДЛФО?
20. Наведіть графічну залежність потенційної енергії взаємодії двох заряджених поверхонь від відстані між ними відповідно до теорії ДЛФО.



Антон Володимирович Думанський
(1880 – 1967)

Народився 8 червня 1880 року в Іваново-Вознесенську (нині – Іваново, РФ). У 1898 році закінчив реальне училище, а у 1903 році хімічне відділення Київського політехнічного інституту (перший випуск). Його дипломна робота «Коллоидальное серебро» була позитивно оцінена присутнім на захисті Д. І. Менделєєвим. Організував в Київському політехнічному інституті першу в країні лабораторію колоїдної хімії й

читання першого систематичного курсу «Хімія колоїдів» для студентів Київського університету (1911–1912 рр). У завідував кафедрою неорганічної хімії Воронежського сільськогосподарського інституту протягом 1913 – 1930 років. У 1919 – 1927 роках обіймав посаду ректора інституту.

У 1946 – 1960 роках був директором Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР. Основні напрямки досліджень А. В. Думанського стосувалися умовам отримання та стійкості органозолів металів, визначення теплот змочування, дослідження діелектричних властивостей та ліофільності дисперсних систем. Думанським вперше застосовано метод ультрацентрифугування для вимірювання величини колоїдних частинок, також ним розроблено способи фізико-хімічного аналізу колоїдних розчинів із застосуванням триангулярних діаграм. Крім того, встановив загальні принципи ліофілізації дисперсних систем та методи визначення зв'язаної води.

РОЗДІЛ 4. РОЛЬ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОЇ ФАЗИ В ПРОЦЕСАХ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ

4.1 Хімія поверхні силікатів

Механізм формування коагуляційних контактів в різних за природою дисперсних системах визначається, в першу чергу, характером процесів, що відбуваються на поверхні частинок дисперсної фази. Тому, розглянемо більш детально деякі пов'язані з цим аспектом питання. Як відомо з курсу колоїдної хімії і хімії поверхневих явищ, при контакті твердої та рідкої фаз на поверхні поділу, як правило, утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ). Його причиною може бути один з трьох наступних чинників:

1. Іонізація поверхневих функціональних груп твердої фази.
2. Селективна адсорбція іонів одного знаку заряду із об'єму однієї фази на поверхню іншої.
3. Орієнтування полярних молекул на границі поділу фаз.

Коротко розглянемо вищенаведені чинники.

1. Утворення ПЕШ внаслідок поверхневої іонізації має місце, перш за все, в металах, якщо метал занурений в воду. При цьому катіони металу, з його кристалічної структури, можуть переходити в розчин, тому що енергетично вигідним може бути утворення їх гідратів. Внаслідок цього поверхня заряджається негативно, а гідратовані катіони концентруються біля неї. Умовою встановлення рівноваги в цьому процесі є рівність електрохімічних потенціалів іонів металу в металі (фаза Me) та в розчині (фаза p):

$$\bar{\mu}_i^{(Me)} = \bar{\mu}_i^{(p)}. \quad (4.1)$$

Оскільки активність іонів металу в твердій фазі дорівнює одиниці, маємо:

$$\Delta_p^{Me} \varphi = \frac{|\mu_{Me^{x+}}^{(p)} - \mu_{Me^{x+}}^{(Me)}|}{2F} = (\Delta_p^{Me} \varphi)^0 + \frac{RT}{2F} \ln a^{Me^{x+}}, \quad (4.2)$$

де F – число Фарадея (96500 Кл/моль), R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)), T – абсолютна температура (°K); $a^{Me^{x+}}$ – активність іонів металу в розчині.

Цю різницю потенціалів, що дорівнює потенціалу поверхні відносно рідкої фази, називають потенціалом поверхні, а останнє рівняння називають рівнянням Нернста.

Аналогічний механізм утворення ПЕШ спостерігається і для малорозчинних іонних сполук, наприклад йодиду срібла. Але найбільше значення при розгляді процесів структуроутворення в силікатних системах має утворення ПЕШ за рахунок кислотно-основної дисоціації поверхневих функціональних груп. Так, особливістю поверхні кремнезему є те, що вона щільно вкрита гідроксильними групами, які зв'язані зі структурними атомами силіцію (рисунок 4.1).

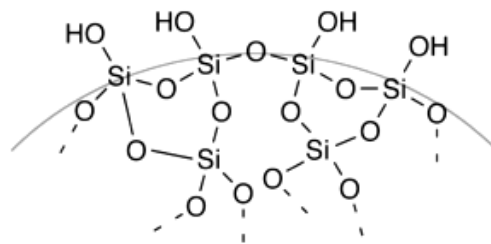


Рис. 4.1. Гідроксильні групи на поверхні кремнезему

Максимальна кількість гідроксильних груп на поверхні кремнезему складає $4,6 \pm 0,2$ груп/нм². У водному середовищі поверхневі OH-групи частково дисоціюють і чим вище рН середовища, тим більший ступінь дисоціації і, відповідно, негативний заряд поверхні. При зменшенні ж значення рН нижче так званої ізоелектричної точки має місце протонування поверхневих силанольних груп і, відповідно, перезарядка поверхні (рисунок 4.2).

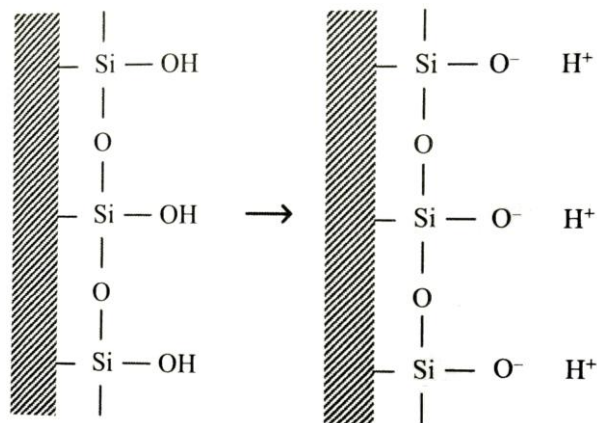
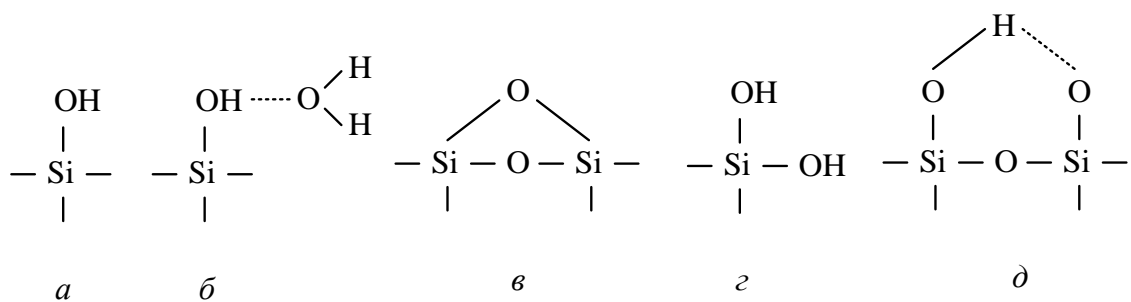


Рис. 4.2. Дисоціація поверхневих груп кремнезему

2. Утворення ПЕШ за рахунок селективної адсорбції іонів електролітів, які не входять до складу твердої або рідкої фаз. Такі іони можуть входити до складу різних домішок. Так, при введенні в систему метал – вода хлориду натрію на поверхні твердої фази будуть переважно адсорбуватись іони хлору, що є менш гідратованими за іони натрію. Внаслідок цього біля поверхні металу буде формуватись негативно заряджений шар іонів, а для компенсації заряду, на ще більшій відстані від поверхні, буде утворюватись ще один шар з позитивно заряджених іонів.

3. Для систем, в яких не відбувається утворення ПЕШ за рахунок двох перших чинників, можливе його утворення внаслідок орієнтування полярних молекул рідкої фази на міжфазній границі. Навіть неполярні молекули рідкої фази можуть утворювати ПЕШ в електричному полі твердої поверхні.

Характерною особливістю поверхні частинок твердої фази в різноманітних природних (кварц, вулканічні стекла, глини, цеоліти) і техногенних (силікагель, аеросил, неорганічні синтетичні сорбенти) силікатних дисперсних системах є значна неоднорідність їх поверхні з наявністю на ній активних центрів різної хімічної природи. Навіть на поверхні найпростішого за своїм хімічним складом об'єкта – кремнеземі можна виділити декілька різних за своєю структурою типів реакційних груп. Це силанольні групи: ізольовані окремі Si–ОН – групи (а); молекули води, що поєднані з силанольними групами водневими зв'язками (б); силосанові групи, які утворились внаслідок дегідратації поверхні (в); подвійні (або гемінальні) групи ОН, що зв'язані з одним атомом силіцію (г); сусідні (або віцинальні) групи ОН, що являють собою близько розташовані ОН – групи, які зв'язані з різними атомами силіцію і поєднані між собою водневим зв'язком (такі групи характерні для тонкопористих кремнеземів) (д).

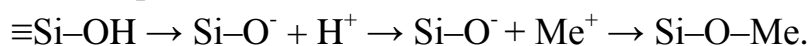


Саме така «гідроксильна шуба» на поверхні частинок кремнезему визначає його унікальні фізико-хімічні властивості і, в тому числі, характер процесів формування коагуляційних контактів в системах на його основі. Так, повністю дегідроксильована поверхня є гідрофобною. Лише наявність гідроксильних груп на поверхні забезпечує добре її змочування за рахунок утворення міцних водневих зв'язків між поверхневими ОН-групами і молекулами води. Це робить ефективним, наприклад, застосування силікагелю для поглинання парів води при осушуванні повітря, вуглекислого газу, водню, кисню, азоту, хлору та інших промислових газів, а також різних рідких середовищ, наприклад, галогенованих рідин типу фреону.

Одним з поширених методів регулювання реологічних властивостей суспензій є їх обробка солями лужних металів. Його дія базується на явищі іонного обміну, що має виключне значення в гідрометалургійних процесах, хімічній технології, водоочищенні, сільському господарстві, тощо. Розглянемо іонний обмін на прикладі силікагелю, який характеризується високою здатністю до іонного обміну в нейтральних та слабкокислотних розчинах (при $\text{pH} \leq 7$), що пов'язано з кислотним характером його поверхневих груп гідроксильних груп.

Самі мономерні форми кремнієвої кислоти, що є вихідними при синтезі силікагелю, є дуже слабкими кислотами, але при їх полімеризації кислотність силанольних груп збільшується на 2 – 3 порядки і знаходиться в інтервалі $10^{-6} - 10^{-8}$. Таке різке збільшення кислотності пояснюється проявом відомого ефекту $d_{\pi} - p_{\pi}$ – зв'язування в хімічних зв'язках Si–O, що зростає по мірі збільшення довжини полімерного ланцюжка. Таким чином, міцність зв'язку Si–O в мономері менша, ніж в полікремнієвих кислотах. Це призводить до зміщення електронної густини від атомів кисню на кінцях полімерних ланцюжків і

до зменшення негативного заряду на кінцевих атомах. Іншими словами участь атомів кисню $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -груп в $d_{\pi} - p_{\pi}$ - зв'язуванні підвищує її здатність до іонізації з відщепленням протону вже при $\text{pH} \geq 2$ (pH ізоелектричної точки кремнезему $\sim 2,2$) і, відповідно, до обміну на інші позитивно заряджені іони:



Хімія поверхні більш складних за своєю структурою і хімічним складом силікатів відрізняється ще більшою ускладненістю, ніж у випадку кремнезему, і тому її дослідження представляє собою достатньо складне фізико-хімічне завдання. Розглянемо, в загальних рисах, хімію поверхні глинистих мінералів. Для їх плоских гексагональних частинок характерним є наявність на поверхні двох основних типів активних центрів, що локалізовані на базальних поверхнях і на бічних гранях (рисунок 4.3).

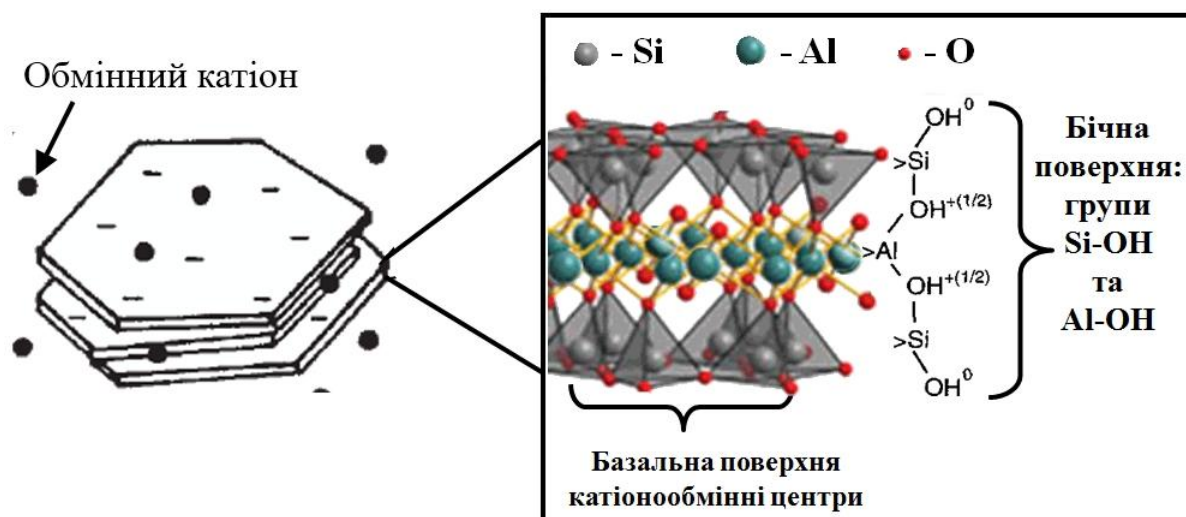
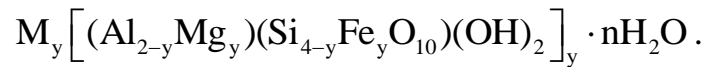


Рис. 4.3. Схематичне зображення частинки монтморилоніту та будова його структурного пакету

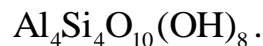
Обмінні катіони можуть бути розташовані на цих двох типах активних центрів. Біля базальних поверхонь глинистих частинок обмінні катіони локалізуються за рахунок негативного заряду алюмокремнекисневих пакетів, що лежать в основі структури глинистих мінералів. Цей негативний заряд виникає внаслідок нестехіометричних ізоморфних заміщень, що в значній кількості притаманні глинистим мінералам. Перш за все це ізоморфні заміщення $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$

в тетраедричних сітках структурних пакетів і Mg^{2+} , $Fe^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ в октаедричних сітках структурних пакетів. Типова формула глинистого мінералу зі структурою типу 2:1 має наступний вигляд:



Таким чином, обмінні катіони локалізуються біля базальних поверхонь глинистих частинок за рахунок кулонівських сил.

Другим типом активних центрів на поверхні глинистих мінералів є, так звані, «розірвані» хімічні зв'язки на бічних гранях плоских частинок. На таких «розірваних» зв'язках у водному середовищі формуються гідроксильні групи $\equiv Si-OH$ і $=Al-OH$, які також здатні до іонного обміну. Другий тип активних центрів превалює в глинистих мінералах зі структурою типу 1:1, хімічна формула яких (каолінітового типу) наведена нижче:



Таким чином, біля бічних граней глинистих частинок обмінні катіони локалізуються за рахунок утворення звичайних хімічних зв'язків іонно-ковалентного типу.

4.2 Фізико-хімічні засади процесів шлікерного лиття

Хімічне модифікування поверхні є одним із основних методів, що дозволяють в широкому діапазоні регулювати поверхневі властивості силікатних дисперсій, а через це і перебіг процесів структуроутворення в них. Розглянемо основні риси механізму реакцій, що відбуваються на силікатній поверхні при її модифікуванні. Біля поверхні силікатів будову ПЕШ в воді можна представити на схемі, де ϕ_0 – потенціал поверхні силікату, що утворюється при дисоціації поверхневих $Si(Al)-OH$ груп з формуванням заряджених активних центрів $Si(Al)OH_2^+$ і $Si(Al)O^-$ (рисунок 4.4).

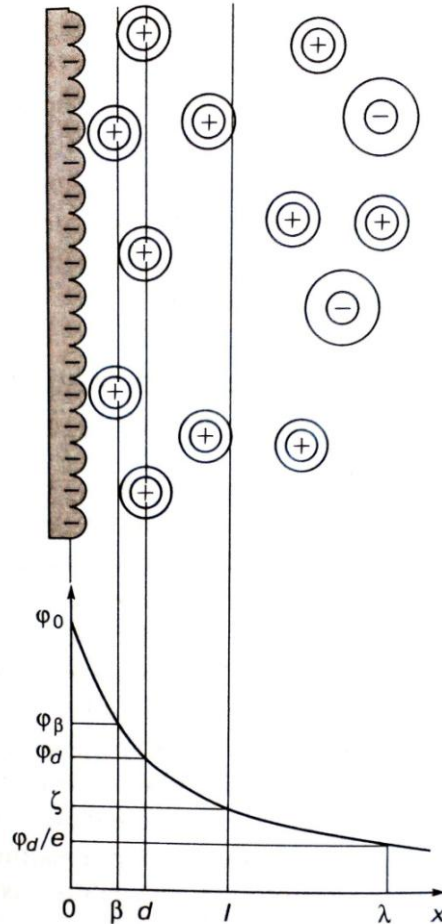


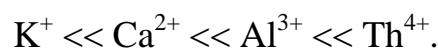
Рис. 4.4. Будова ПЕШ на частинках кремнезему

За сучасними уявленнями в ПЕШ можна виділити дві основні частини: щільну та дифузну частини. Шар найближчих до поверхні протионів, що компенсують заряд поверхні (потенціалвизначаючі іони), утворює щільний тонкий шар. Потенціал поверхні при цьому падає до величини ϕ_β . В розробленій Ф. Гуї, Д. Чепменом і О. Штерном теорії це так звана внутрішня частина щільного шару, що формується за рахунок прояву специфічних адсорбційних сил, а її товщина – β приблизно дорівнює радіусу дегідратованих іонів. До щільного шару також входить і зовнішня частина, яку складають гідратовані іони, що не проявляють такої сильної специфічної взаємодії з поверхнею силікатів. Границя зовнішньої частини знаходиться на відстані d від поверхні. Далі від поверхні розміщуються протиіони, що компенсують заряд поверхні за рахунок електростатичних сил. Протяжність цієї частини ПЕШ є значно більшою і її можна уявити у вигляді «хмари» або «атмосфери»

(як молекули газів в атмосфері під впливом гравітаційного поля). Тому її називають дифузною частиною ПЕШ.

Єдиною характеристикою ПЕШ, що може бути визначена експериментально, є електрокінетичний потенціал або ζ – потенціал. Його величина достатньо легко визначається в електрокінетичних дослідженнях при визначенні швидкості руху дисперсних частинок відносно дисперсійного середовища (електрофорез, потенціал седиментації) чи, навпаки, дисперсійного середовища відносно дисперсної системи (електроосмос, потенціал течії). Таким чином визначається потенціал по площині ковзання I , або це різниця потенціалів між площиною ковзання та областю розчину, де об'ємний заряд дорівнює нулю.

Адсорбційна здатність іонів зростає при збільшенні їх заряду, оскільки при цьому зростає їх електростатична взаємодія до зарядженої твердої поверхні. Прикладом такого впливу заряду катіону на величину адсорбції є наступна послідовність:



Товщина дифузного шару частинок в водному середовищі в значній мірі визначається радіусом протиіонів в гідратованому стані. Найбільш гідратованими і, відповідно, такими, що мають найбільший іонний радіус, є катіони лужних і лужноземельних металів, які в негідратованому стані мають найменші розміри (таблиця 4.1). Це іони Mg, Ca. Але, іони лужноземельних металів мають вищий заряд, ніж іони лужних металів, сильніше притягуються до поверхні і, тому, ПЕШ, що формується з тих іонів є тонший, ніж шар з лужних катіонів. Тому найбільш розвинені ПЕШ мають частинки глини, в обмінному комплексі яких переважають іони лужних металів Li та Na.

Таблиця 4.1. Вплив гідратації на іонний радіус

Іон	Іонний радіус, Å	Число молекул H ₂ O	Іонний радіус гідратований, Å
Li	0,78	14	7,3
Na	0,98	10	5,6
K	1,33	6	3,8
Rb	1,49	0,5	3,6
Cs	1,65	0,2	3,6
Mg	0,78	22	10,8
Ca	1,06	20	9,6
Ba	1,43	19	8,8
Al	0,57	57	–

Розвинені ПЕШ біля поверхні частинок обумовлюють, відповідно, і великі значення їх ζ – потенціалу. Його величини для різних гомоіонних форм каолінітових глин наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Величина ζ – потенціалу суспензій деяких глин

Тип глини	ζ – потенціал, мВ
Са-глина	-10
Н-глина	-20
Mg-глина	-40
Na-глина	-80
Природна глина	-30
Глина, що оброблена ПАР	-135

Розміри ПЕШ, окрім типу обмінних катіонів, визначає і їх кількість, що обумовлена зарядом самих частинок. Останній, як було зазначено вище, формується в силікатах за рахунок двох основних чинників: нестехіометричних ізоморфних заміщень в структурі і «розірваних» хімічних зв'язків на бічних гранях частинок. При цьому основний внесок в сумарну ємність обміну здійснюється за рахунок нестехіометричних ізоморфних заміщень (80 – 90 %). Лише в мінералах з достатньо досконалою структурою (каолінітового типу) катіонний обмін здійснюється, в основному, по «розірваних» хімічних зв'язках. Типові величини ємності катіонного обміну найбільш розповсюджених глинистих мінералів наведено в таблиці 4.3.

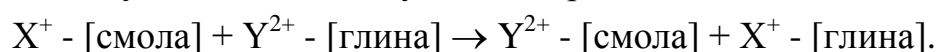
Таблиця 4.3. Ємність катіонного обміну шаруватих та шарувато-ланцюжкових силікатів

Мінерал	Ємність катіонного обміну, мг-екв/100г
Каолініт (каолін)	2 – 5
Монтморилоніт (бентоніт)	70 – 100
Вермікуліт	100 – 150
Гідрослюда	20 – 30
Палигорськіт	20 – 30

Заміна іонів в складі обмінного комплексу широко використовується для диспергування глин в воді. За швидкістю адсорбції катіони утворюють наступний, так званий, ліотропний ряд:



Однак, до кінця ці реакції будуть протікати лише за умови постійного видалення продуктів реакції. Так, ефективним є обробка глин солями натрію, наприклад, содою. Зазвичай, в природних глинах в складі обмінного комплексу переважають іони кальцію, які при взаємодії з содою будуть випадати з розчину у вигляді нерозчинного карбонату кальцію, а глина буде повністю переходити в Na-форму. Ця реакція лежить в основі дешевого технологічного процесу при очищенні глин. Для досягнення високих ступенів очищення при одержанні моноіонних форм (для експериментальних цілей) утворення осаду може бути небажаним. В цьому випадку доцільно застосування в процесі іонообмінних смол:



Оскільки сучасні катіонообмінні смоли мають ємність катіонного обміну (250 – 500 мг-екв/100 г), що в декілька разів перевищує таку для глин, то для повного заміщення $Na \rightarrow Ca$ достатньо лише чотирьох-п'яти кратного надлишку смоли. Після проведення процесу смола легко відділяється від глини.

Таким чином, механізм дії таких ефективних диспергаторів як карбонат натрію, ацетат натрію чи фосфат натрію є в заміні в складі обмінного комплексу природних глин двозарядних іонів кальцію і магнію на однозарядні сильно гідратовані іони натрію. Це приводить до утворення більш розвиненого ПЕШ і, відповідно, збільшення величини їх

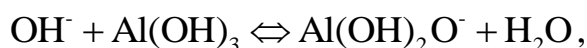
електрокінетичного потенціалу. Зазвичай вважають, що величина електрокінетичного потенціалу в стійких суспензіях має становити більше 40 – 50 мВ.

Диспергатором глини є і силікат натрію. Його ефективність не можна пояснити лише дією іонів натрію, що входять до його складу. В цьому випадку треба взяти до уваги і роль силікатного поліаніону. Такий крупний поліаніон може додатково сорбуватись на поверхні глинистих частинок і сприяти формуванню розвиненого ПЕШ.

Суттєва залежність реологічних властивостей у силікатних і оксидних дисперсіях спостерігається і від рН дисперсійного середовища. Це обумовлено високою здатністю до адсорбції іонів H^+ (із-за малого розміру) і OH^- (із-за високого дипольного моменту). Особливе значення величина рН середовища має для реологічних властивостей дисперсій амфотерних речовин – $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Th(OH)_4$. Зі зміною рН для таких речовин можлива перезарядка поверхні частинок внаслідок зміни характеру іонізації твердої фази. Так, для $Al(OH)_3$ в середовищі близькому до нейтрального має місце наступна реакція:

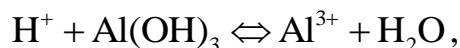


В більш лужному середовищі має місце наступна реакція:



до можливого повного розчинення твердої фази.

В кислому середовищі має місце наступна реакція:



до можливого повного розчинення твердої фази.

Для регулювання структурно-механічних характеристик в практиці також широко застосовуються різноманітних за хімічною природою ПАР. Вони добре адсорбуються на поверхні силікатних частинок за рахунок своїх полярних груп (у випадку неіоногенних ПАР) або за механізмом іонного обміну (у випадку катіоноактивних ПАР). При розгляді стійкості систем з адсорбованими на поверхні частинок ПАР з довгими гідрофобними $-CH_2$ -«хвостами» в балансі сил, що складають розклинювальний тиск в теорії ДЛФО, необхідно враховувати ще одну важливу складову. Це так звана просторова або стерична складова, що обумовлена протидією зближенню частинок при перекритті “хвостів”

довголанцюжкових молекул, які адсорбовані на різних частинках. Така взаємодія має ентропійну природу внаслідок зменшення числа можливих конформацій макромолекул в зоні контакту.

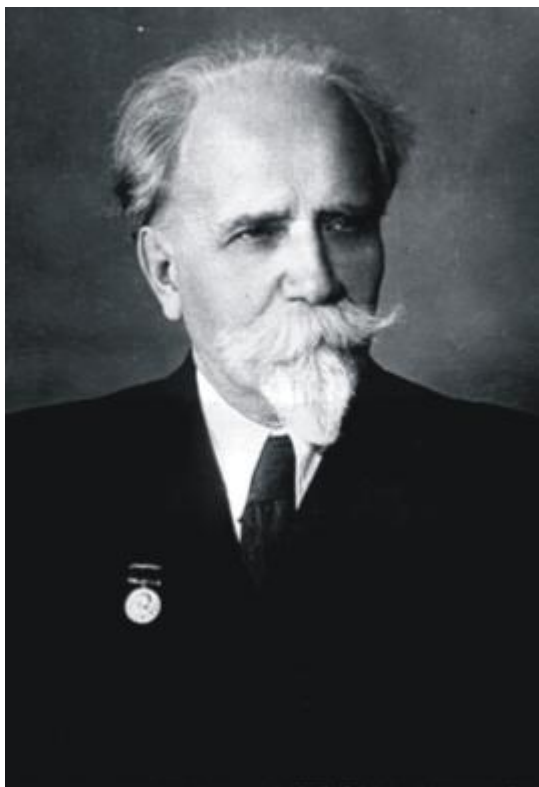
Розглянуті вище положення складають фізико-хімічні засади процесів шлікерного лиття в технології силікатних керамічних матеріалів. Якісні зразки отримують із шлікерів з високими плинністю, седиментаційною та агрегативною стійкістю, доброю заповнюваністю форми, значним вмістом твердої фази. Але головними визначальними властивостями для шлікерів є плинність та стійкість. Такі ж характерні властивості, як тиксотропія і дилатансія, для шлікерів є небажаними.

Основними способами шлікерного лиття є: лиття в пористі форми, формування із шлікерів електрофоретичним методом, лиття із термопластичних шлікерів. З практичної точки зору важливим є те, що в областях рН, в яких плинність шлікеру є максимальною, досягається і максимальна густина зразків. Цей інтервал рН називається інтервалом лиття. При одержанні багатьох матеріалів спостерігається два інтервали лиття, які мають місце при додаванні або кислоти, або лугу.

Важливою особливістю глинистих суспензій є суттєва зміна їх реологічних характеристик в часі. Загалом, наприклад, їх в'язкість безперервно і незворотно збільшується. Цей ефект зазвичай називають старінням суспензій, при чому він проявляється і в більш концентрованих пластичних масах. Час, за який проявляється ефект старіння в глинистих дисперсіях, скорочується при застосуванні попередньої ретельної гомогенізації при застосуванні, наприклад, ультразвукової обробки чи обробки в кульових млинах. Однак, досягти повного вилучення цього ефекту неможливо навіть при всіх застосованих заходах. Так, зміни в реологічних властивостях глин фіксували після їх ультразвукової обробки протягом 200 годин.

Контрольні завдання та запитання

1. Що таке подвійний електричний шар (ПЕШ)?
2. Назвіть три чинники, що викликають утворення ПЕШ.
3. Назвіть основний механізм утворення ПЕШ у силікатних системах.
4. Поясніть будова поверхні кремнезему.
5. Наведіть основні типи гідроксильних груп поверхні кремнезему.
6. Назвіть активні центри на поверхні глинистих мінералів. У чому їх різниця?
7. Пояснити роль нестехіометричних ізоморфних заміщень у структурі глинистих мінералів.
8. Як радіус протиіонів впливає на товщину дифузного шару частинок у водному середовищі.
9. Як пов'язана величина ζ – потенціалу для суспензії глинистого мінералу із зарядом та радіусом протиіонів?
10. Назвіть основні дефлокулянти (диспергатори) які використовують в технології приготування керамічних шлікерів.
11. Вплив рН на реологічні властивості дисперсних систем.
12. Роль поверхнево-активних речовин (ПАР) у регулюванні реологічних властивостей дисперсних систем (шлікерів).
13. Наведіть рівняння Нернста.
14. Що є умовою встановлення рівноваги в процесі іонізації поверхні та утворення ПЕШ?
15. Яка максимальна кількість гідроксильних груп може бути на поверхні кремнезему?
16. Що таке ізоелектрична точка?
17. Де локалізуються обмінні катіони глинистих частинок?
18. Як пов'язані величина дзета-потенціалу та агрегативна стійкість дисперсних систем?
19. Як величини дзета-потенціалу характерні для якісних шлікерів?
20. Які моноіонні форми глинистих мінералів мають найбільшу седиментаційну стійкість при утворенні суспензій?



Борис Савелійович Лисін
(1883 – 1970)

Визначний український хімік-технолог, академік Академії наук України. Б. С. Лисін народився 4 серпня 1883 року в м. Новоград-Волинському. Навчався в Рівненському реальному училищі та Київському політехнічному інституті, в якому потім працював більше 50 років. Трудову діяльність починав під керівництвом В. І. Вернадського в складі комісії Української Академії наук з вивчення природних ресурсів України. У 1921 році заснував кафедру технології силікатів, був деканом

хіміко-технологічного факультету. Значний внесок зроблено Б. С. Лисіним в фізичну хімію силікатів, хімічну технологію кераміки та скла, розбудову української промисловості будівельних матеріалів. Академік Б. С. Лисін був директором Інституту мінеральної сировини Академії наук України.

РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ОДИНИЧНИХ КОНТАКТІВ В КЕРАМІЧНИХ СИСТЕМАХ

5.1 Елементи теорії міцності дисперсних структур

Як відомо з курсу основ матеріалознавства, фізико-механічні властивості реальних твердих тіл визначаються рядом факторів, які умовно можна поділити на три групи:

1. Реальна (дефектна) структура твердого тіла, що визначається як природою сил між атомами в ньому, так і кількістю і характером присутніх дефектів, що включає розмір зерен, кількість та характер зародкових мікротріщин, тощо.

2. Умови деформування твердого тіла, в тому числі температура, вид та інтенсивність прикладеного навантаження, періодичність його дії, тощо.

3. Хімічна природа середовища і твердого тіла, тобто характер сил, що діють між атомами обох фаз на поверхні поділу між ними.

Особливості прояву дії останнього фактору на процеси деформування в світовій науковій літературі описується в рамках ефекту Ребіндера, що пов'язаний зі зниженням міцності твердих тіл внаслідок зворотного фізико-хімічного впливу середовища. Останній визначає зниження питомої вільної поверхневої енергії твердих тіл і, як наслідок, зменшення роботи утворення нової поверхні в процесах деформування та руйнування.

Розглянемо пластину монокристалу одиничної товщини, до якої прикладено напруження (в H/m^2) (рисунок 5.1).

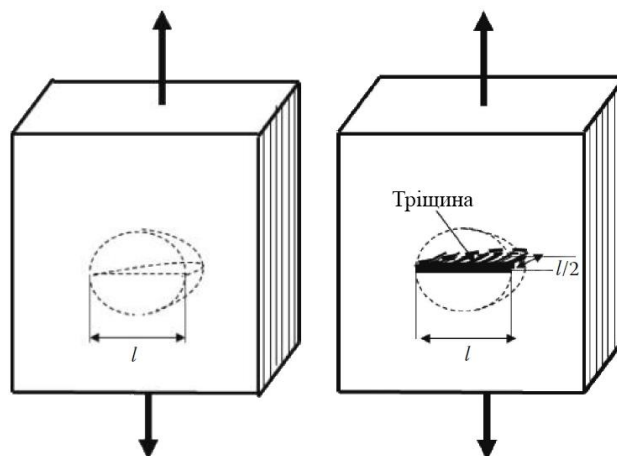


Рис. 5.1. Схематичне зображення розрахунку критичного розміру тріщини

У відповідності до закону Гука пружна деформація пластини призводить до накопичення в ній пружної енергії з густиною (W_{el}), що дорівнює:

$$W_{el} = \frac{p^2}{2E}, \quad (5.1)$$

де E – модуль Юнга.

Якщо в пластині виникає тріщина довжиною l , то це обумовлює спад пружної енергії. При цьому, релаксація напружень виникає в області з розміром порядку l , тобто зменшення пружної енергії пропорційно квадрату розміру тріщини:

$$\Delta F_{el} \sim \frac{-p^2 l^2}{2E}. \quad (5.2)$$

В той же час утворення тріщини супроводжується збільшенням поверхневої енергії внаслідок утворення нової поверхні, що пропорційна подвійній довжині тріщини. Таким чином, сумарна зміна вільної енергії пластинки від розміру тріщини пропорційна:

$$\Delta F \sim 2\sigma l - \frac{p^2 l^2}{2E}. \quad (5.3)$$

Розгляд наведеного рівняння показує, що при утворенні тріщини, або можна сказати при утворенні зародка руйнування пластини, величина вільної енергії проходить через максимум (рисунок 5.2):

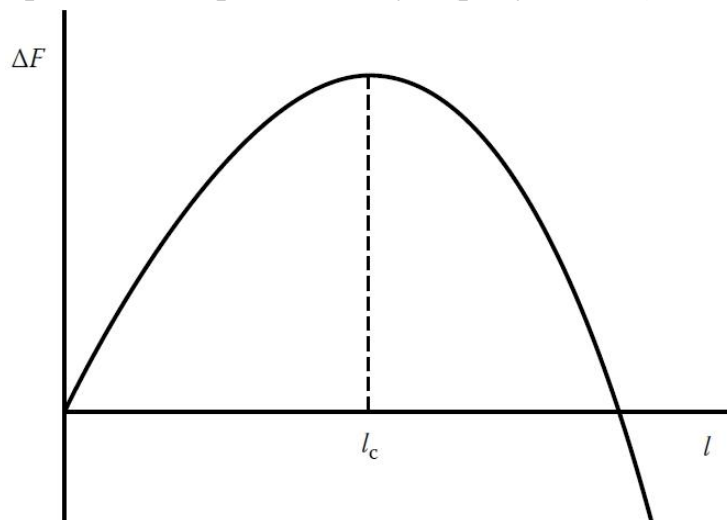


Рис. 5.2. Зміна вільної енергії системи залежно від довжини тріщини

Критичний розмір тріщини, що відповідає максимуму на цьому рисунку, дорівнює:

$$l_k \sim \frac{\sigma E}{p^2}. \quad (5.4)$$

Таким чином, можна зробити висновок, що тріщини з розміром більшим l_k є нестабільними, самочинно можуть збільшувати свої розміри в часі з утворенням макротріщин і призводити до руйнування всього тіла. Менші за розміром тріщини мають тенденцію до само заліковування в часі. Однак, в реальних твердих тілах при звичайних температурах дифузійні процеси протікають настільки повільно, що самозаліковування тріщин не спостерігається.

Фізико-механічні властивості дисперсних тіл, що мають значну поруватість і побудовані з частинок колоїдного розміру, визначаються, перш за все, міцністю контактів між самими частинками, які складають дисперсну структуру. Для структур глобулярного типу можна сказати, що в адитивному наближенні міцність матеріалу визначається міцністю одиничних контактів між частинками p_1 і їх кількістю на одиницю поверхні руйнування χ :

$$P \sim \chi p_1. \quad (5.5)$$

Обидві ці величини піддаються експериментальному визначенню. Величина χ визначається, перш за все, розміром частинок і густиною їх упаковки (рисунок 5.3).

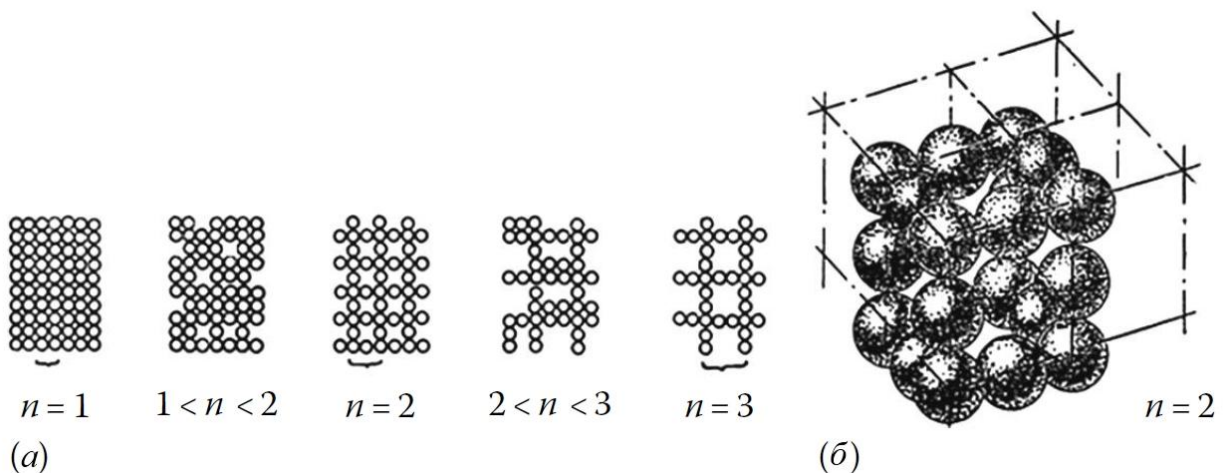


Рис. 5.3. Моделі, що описують двовимірні (а) та тривимірні (б) глобулярні дисперсні системи

Остання пов'язана з пористістю структури Π . Залежність $\chi = \chi(r, \Pi)$ може бути обрахована на основі даних про дисперсність частинок і пористості зразків з використанням відповідних моделей пористих дисперсних структур. В найпростішому випадку структур з сферичними частинками одного розміру, які утворюють ланцюжки, що перетинаються і мають, в середньому n частинок від вузла до вузла і для пористостей $\Pi \geq 48\%$ величина дорівнює:

$$\chi = \frac{1}{\left[\frac{2r^2}{n_a^2} \right]}. \quad (5.6)$$

Для не дуже поруватих структур величина дорівнює:

$$\Pi = 1 / \left[\pi / (6n_a^3) \right] / (3n_a - 2). \quad (5.7)$$

Ці формули дозволяють оцінити можливі величини міцності в рихлих коагуляційних і конденсаційних структурах, таких як силікатні сорбенти і каталізатори.

Один із методів експериментального визначення міцності одиничних контактів в дисперсних системах заснований на наступному принципі. Два кристали приводяться в безпосередній контакт в рідкому середовищі та витримуються деякий час. Схема відповідного приладу, в якому кристали закріплюються на рамці гальванометра, що дозволяє регулювати силу стиску, наведений на рисунку 5.4.

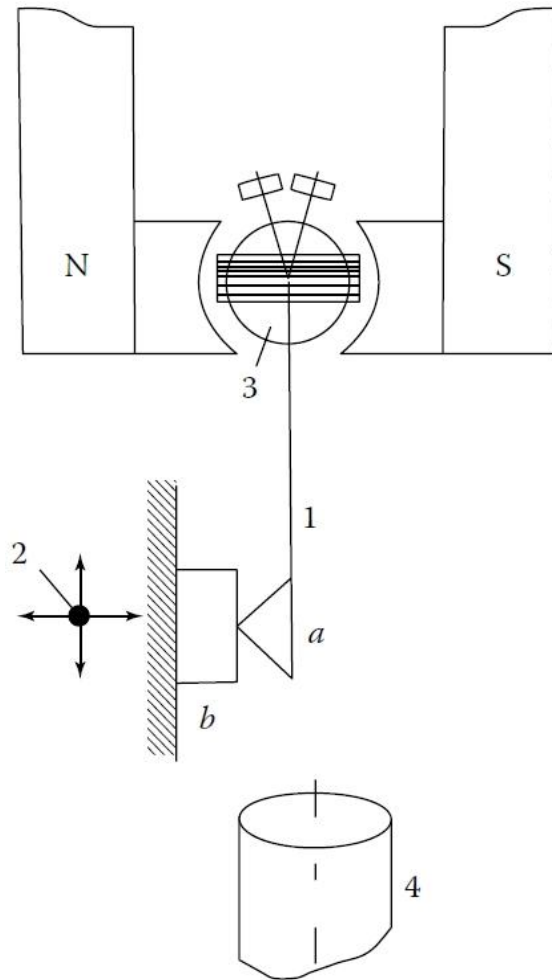


Рис. 5.4. Принципова схема пристрою, що використовується для вимірювання сил когезії у контакті: частинок (*a*, *b*), які встановлені на кронштейні, прикріпленому до сердечника гальванометра (*1*) та на маніпуляторі (*2*). Сила визначається шляхом протікання струму через рамку гальванометра (*3*), а утворення контакту та розрив можна спостерігати візуально за допомогою мікроскопа (*4*)

Після цього до рамки приладу прикладається зворотне зусилля і кристали роз'єднуються. Величина цього зусилля (міцність контакту) вимірюється.

В дослідях по виміру міцності одиничних контактів зазвичай спостерігається велика розбіжність в одержаних результатах. Така закономірність обумовлена існуючими відмінностями в реальних умовах формування контактів між частинками. Тому, зазвичай, для одержання достовірних результатів, необхідним є накопичення великої кількості паралельних дослідів і їх наступне усереднення.

5.2 Еволюція одиничних контактів в основних технологічних процесах виробництва кераміки

Основні технологічні операції при виробництві кераміки пов'язані з процесами видалення вологи з керамічної маси під час сушки та випалу, або, навпаки, її зволоженням. При цьому, при зменшенні вмісту вологи в системі, має місце поступовий перехід коагуляційних контактів (при значному вмісті вологи) в конденсаційні (при видаленні основної маси вологи) і, нарешті, в кристалізаційні (при втраті залишків вологи при підвищених температурах).

Особливості протікання цих процесів в значній мірі обумовлено характером взаємодії рідкої фази з поверхнею частинок, що складають керамічну масу. Для силікатних систем це, передусім, фізико-хімічні особливості взаємодії молекул рідини з активними центрами поверхні силікатів, основною структурною складовою яких є кремнекисневі тетраедри.

Для глиновмісних систем основні фундаментальні засади положень про взаємодію рідин (води) з поверхнею твердої фази були закладені в роботах видатних вітчизняних вчених академіка А. В. Думанського та його учня академіка Ф. Д. Овчаренка. В їх дослідженнях було послідовно розвинено вчення про ліофільність (гідрофільність) дисперсних систем (поняття про зв'язану рідину біля поверхні) і особливу увагу було приділено процесам в системі глина – вода.

В теорії ліофільності загальноприйнятою є наступна класифікація форм вологи в дисперсних системах. При значному вмісті рідини в системі основна її маса знаходиться у вигляді, так званої, механічно зв'язаної рідини, що знаходиться в достатньо великих порожнинах між анізотричними частинками твердої фази. Кількість механічно зв'язаної рідини визначається дисперсністю частинок, природою їх поверхні і хімічною природою самої рідини та може сягати десятка масових відсотків.

При невеликій кількості (декілька відсотків) рідина знаходиться в системі переважно в невеликих круглих або плоских порах, що існують між дисперсними частинками, і утримується в них за рахунок капілярних сил. Тому назва такої форми рідини – капілярно зв'язана волога.

При подальшому зменшенні вмісту вологи на поверхні частинок залишаються лише тонкі шари вологи товщиною декілька десятків нанометрів. Вони утримуються на поверхні за рахунок адсорбційних сил і тому така форма вологи називається адсорбційно зв'язаною. Адсорбція води в алюмосилікатних системах здійснюється, переважно, внаслідок утворення водневих зв'язків між полярними молекулами води і гідроксильними групами $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ і $=\text{Al}-\text{OH}$, що вкривають значну частину поверхні частинок в таких системах.

Найбільш міцно зв'язаною водою в дисперсних системах є структурно зв'язана вода, що входить в хімічну структуру речовини, що складає тверду фазу дисперсної системи. Її видалення потребує застосування високих температур і витрат значних кількостей теплової енергії.

Врахування стану води має важливе значення при аналізі процесів, що мають місце при сушці керамічних мас. Сушка є однією з найважливіших і найбільш енергоємних технологічних операцій в технології кераміки і супроводжується значною усадкою керамічних мас, особливо мас на основі глин. При значних швидкостях сушки можливо навіть розтріскування керамічних виробів. Висушені керамічні напівфабрикати мають значну міцність, котра зростає при їх наступному випалі.

Першою при сушці видаляється механічно зв'язана волога, вплив силового поля поверхні частинок на яку практично відсутній і, тому, кількість теплової енергії, що потрібна для випаровування одиниці її маси дорівнює такої для чистої рідини. Між частинками в таких системах превалюють коагуляційні контакти.

В подальшому, при зменшенні кількості вологи в системі, починає видалятися капілярно зв'язана волога. При цьому відбувається зменшення товщини плівок рідини (води), що вкривають поверхню частинок в керамічних масах, аж до самого їх прориву і, таким чином, до безпосереднього контакту частинок між собою, тобто до поступового переходу коагуляційних контактів в конденсаційні. На цій стадії процесу сушки треба особливо уважно контролювати швидкість підйому температури у зв'язку зі значною ймовірністю розтріскування керамічних

напівфабрикатів. Його причиною є значні стягуючі зусилля, що виникають в середині зразків внаслідок прояву сил поверхневого натягу в тонких порах між частинками твердої фази по мірі зменшення кількості капілярно зв'язаної води.

Видалення адсорбційно зв'язаної вологи відбувається на останніх стадіях сушки і потребує найбільших витрат теплової енергії на одиницю вологи, що видаляється. Ця частина води, що знаходиться біля самої поверхні твердого тіла і найбільш міцно енергетично пов'язана з нею, має суттєво змінені властивості відносно звичайної, об'ємної води. Так, вона відрізняється по основних її характеристиках: по густині – для типово гідрофільних речовин густина зв'язаної води становить від 1,2 до 1,4 г/см³; по температурі замерзання – до -80 °С; по зниженій здатності до розчинення майже до повного її зникнення; по зменшенню електропровідності.

Найбільш важливим питанням при розгляді процесів структуроутворення в дисперсних системах є з'ясування структури і товщини шару зв'язаної води біля поверхні поділу фаз. На сьогодні існує достатня кількість експериментальних доказів, що вказують на існування впорядкованих шарів рідини біля поверхні великої товщини. Однак її оцінки відрізняються в широкому діапазоні, від декількох молекулярних шарів до одного мікрметра, залежно від методу вимірювання, що було застосовано.

Так, методом електроосмосу було встановлено, що не вся вода між силікатними дисперсними частинками приймає участь в електроосмотичному потоці. Гідратні шари товщиною до 10 нм настільки міцно пов'язані з поверхнею, що залишаються нерухомими. Радіоспектроскопічним методом ядерного магнітного резонансу також було підтверджено, що властивості рідини біля поверхні (рухливість молекул) змінюються на відстані 10 – 20 нм. Аналогічно, ізотерми розклинюючого тиску також свідчать про структурні зміни води (в'язкість) біля поверхні кварцу на відстані до 8 – 10 нм.

Тонкими експериментальними дослідженнями показано, що найбільшу міцність і енергією зв'язку мають перший (мономолекулярний) шар і наступні два – три шари. Середні значення теплоти адсорбції

складають для першого шару – 2,4; для другого – 1,2; для третього і четвертого – 0,5 ккал/моль. Підтвердженням цього є і спектроскопічні дослідження стану зв'язаної води на поверхні силікатів при низьких температурах. Якщо в звичайній воді фазовий перехід відбувається при 0 °С, то вода в поверхневих шарах замерзає в широкому діапазоні нижче 0 °С. Приблизно до -20 °С замерзає основна частина води біля поверхні, а нижче цієї температури рідкими залишаються два – три шари води, що зберігаються до -80 – 90 °С. Ця вода є безпосередньо пов'язаною з гідрофільними центрами поверхні.

Всі процеси видалення механічно, капілярно та адсорбційно зв'язаної вологи відбуваються переважно при температурах біля 373 °К (100 °С) і плівки вологи на поверхні частинок при цьому повністю зникають. В системі при цьому спостерігається тільки конденсаційний тип контактів. Видалення ж структурно зв'язаної води і початок переходу конденсаційних контактів в кристалізаційні відбувається при температурах на декілька сотень градусів вище і залежить від особливостей будови самої речовини.

Проілюструємо найбільш характерні риси взаємодії рідин з поверхнею силікатних систем на прикладі однієї з найбільш важливих в технології кераміки системи – системи «глина – вода». Як відомо, основу глин складають дисперсні шаруваті та шарувато-стрічкові силікати. За особливостями структури їх можна поділити на три типи: шаруваті силікати з жорсткою структурною коміркою (каолініт, гідролюда, глауконіт, пірофіліт, тальк); з набухаючою структурною коміркою (основні представники – монтморилоніт і вермікуліт) і шарувато-стрічкові силікати (палигорськіт і сепіоліт).

Каолінітові глини – один з найцінніших видів мінеральної сировини, що здавна широко використовується при виробництві порцеляни, фаянсу, будівельних матеріалів, вогнетривів, сульфату та хлориду алюмінію, а також, в останні роки, при одержанні паперу, гуми, наповнених пластмас, отрутохімікатів, косметичних виробів та фармацевтичних препаратів. Україна має одні з найбільших в світі за об'ємом та за якістю поклади каолінових глин і широко експортує їх за кордон.

За геологічною класифікацією розділяють два основних типи каолінів: первинні та вторинні. Первинні каоліни залягають на місці утворення і є кінцевим продуктом вивітрювання полевошпатових порід. Вторинні каоліни є продуктами розмиву та перевідкладення у водному середовищі первинних каолінів. Особливості мінерального складу каолінів визначають їх фізико-хімічні і технологічні властивості і, таким чином, області їх застосування. В Україні найбільш розповсюджені та використовуються первинні каоліни Глуховецького, Присянівського та Велико-Гадоминецького родовищ. Видобуток на родовищах вторинних каолінів (Володимирське, Новоселицьке, Мурзинське, Положське) є значно меншим за об'ємом.

Основний структурний елемент каолініту $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ складається з двох сіток: кремнекисневої тетраедричної і алюмогідроксилкисневої октаедричної, які поєднані в єдиний пакет таким чином, що вершини тетраедрів примикають до вершин октаедрів за рахунок спільних атомів кисню. Товщина такого пакету складає приблизно 0,437 нм, а базальна міжплощинна відстань – 0,713 нм.

Каолінітові кристали різних родовищ і навіть одного родовища відрізняються ступенем кристалічності. Типові кристали мають плоску пластинчасту псевдогексагональну форму з розміром частинок від 10,0 до $< 0,0001$ мм і основною фракцією $< 0,001$ мм. Найбільш розповсюджений тип дефектів структури каолініту обумовлений невпорядкованістю розташування алюмокремнекисневих пакетів в структурних агрегатах з їх можливим зсувом відносно один до одного. Високий ступінь досконалості структури кристалів характерний для первинних каолінів (глуховецький, присянівський, білобалківський), низький – для вторинних каолінів (положського, глухівського) та кори вивітрювання основних порід.

Монтморилонітові глини використовуються в технологіях захисту навколишнього середовища як сорбційні матеріали, в косметичі та фармації, як наповнювачі органічних середовищ, тощо. Структурну формулу основного мінералу цих глин (монтморилоніту) можна записати у вигляді: $M_y^+(Al_{2-y}Mg_y[Si_4O_{10}](OH)_2)^{y-} \cdot nH_2O$.

Їх основу складають тришарові структурні пакети, в яких одна октаедрична алюмокиснева сітка розміщується між двома тетраедричними кремнекисневими сітками. Товщина такого пакету складає 0,92 – 0,94 нм. В структурній октаедричній сітці мінералу знаходяться, в основному, іони алюмінію, тому тільки 2/3 октаедрів є заповненими. У вермікуліті навпаки октаедричні позиції зайняті повністю двовалентними катіонами, переважно іонами магнію.

Для глинистих мінералів монтморилонітової групи характерним є широко розвинений ізоморфізм як в тетраедричних, так і в октаедричних сітках структурних пакетів. В структурі монтморилоніту спостерігається, в основному, ізоморфізм $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ в октаедричній сітці. Для вермікуліту ж притаманні ізоморфні заміщення $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в тетраедричній сітці. Нескомпенсований електричний заряд в структурних пакетах, що виникає внаслідок нестехіометричних ізоморфних заміщень, врівноважується так званими гідратованими обмінними катіонами з розчину, які розміщуються біля поверхні глинистих частинок.

Структурна формула основного мінералу шарувато-стрічкових силікатів – палигорськиту – $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, а сепіоліту – $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$. В основі їх структури лежать подвійні (палигорськіт), або потрійні (сепіоліт) кремнекисневі ланцюжки піроксенового типу. Товщина цих ланцюжків приблизно така ж як у структурних пакетів в монтморилоніті – 0,94 нм, а ширина складає для палигорськиту – 1,2 нм, а для сепіоліту – 1,8 нм. Ланцюжки поєднуються між собою вздовж осі *c* через спільні атоми кисню таким чином, що утворюють впорядковану пористу структуру з витягнутими цеолітними каналами. Вода з таких каналів видаляється як звичайна механічно зв'язана волога при 100 – 110 °С без будь-яких змін в структурі мінералу.

Основні фізико-хімічні характеристики типових представників шаруватих і шарувато-стрічкових силікатів, що описують їх взаємодію з рідкою фазою, наведено в таблиці 5.1. Це ємність катіонного обміну *E* при рН 7, теплота змочування водою дегідратованих при 200 °С зразків *Q*, питома поверхня *S*, що була визначена за даними адсорбції парів гексану та води (використані значення молекулярних площадок 0,5 і 0,108 нм²),

граничний V_s і сумарний V_Σ об'єм вторинних пор, розмір частинок d за даними електронної мікроскопії.

Таблиця 5.1. Фізико-хімічні характеристики шаруватих та шарувато-стрічкових силікатів

Сорбент	E , мг-екв/г	Q , Дж/г	Гексан		Вода		V_Σ , см ³ /г	d , мкм
			S , м ² /г	V_s , см ³ /г	S , м ² /г	V_s , см ³ /г		
Монтморилоніт								
пижевський	1,0	149	36	0,05	428	0,37	0,12	0,05–0,5
черкаський	0,71	101	60	0,07	311	0,30	0,13	0,05–0,3
Вермикуліт ковдорський	1,60	194	14	0,03	471	0,18	–	1,5–2
Каолініт								
глуховецький	0,01	5,5	10	–	11	0,04	–	1–1,5
глухівський	0,25	40	60	0,17	94	0,23	0,36	0,02–0,5
Гідрослюда черкаська	0,26	59	125	0,25	157	0,25	–	0,05–0,1
Глауконіт карачіївський	0,14	–	54	0,07	112	0,13	–	–
Палигорськіт черкаський	0,24	156	153	0,29	302	0,45	0,48	0,01–0,2

На рисунку 5.5 наведені криві ДТА і ТГ добре та погано окристалізованих каолінітових глин. Як видно, максимум втрат структурно зв'язаної води спостерігається при температурі 823 К (550 °С).

В добре окристалізованих глинах цей максимум знаходиться при більш високих температурах, а в погано окристалізованих зразках спостерігається зсув в бік більш низьких. Втрата кристалізаційної (структурної) води в речовині зазвичай супроводжується значною перебудовою самої структури. Так, для каолінових глин, структура яких складається з плоских пакетів, що містять одну октаедричну алюмокисневу сітку, замкнену між двома кремнекисневими тетраедричними сітками, втрата кристалізаційної води супроводжується суттєвим викривленням самих структурних пакетів. Його причиною є перебудова структурних алюмокисневих поліедрів $[AlO_6]$ з пониженням їх симетрії.

Координаційне число по атомам алюмінію при цьому знижується з 6 до 5 з утворенням структурних поліедрів $[AlO_5]$. Така форма термічно обробленого при цих температурах каолініту отримала спеціальну назву – метакаолініт.

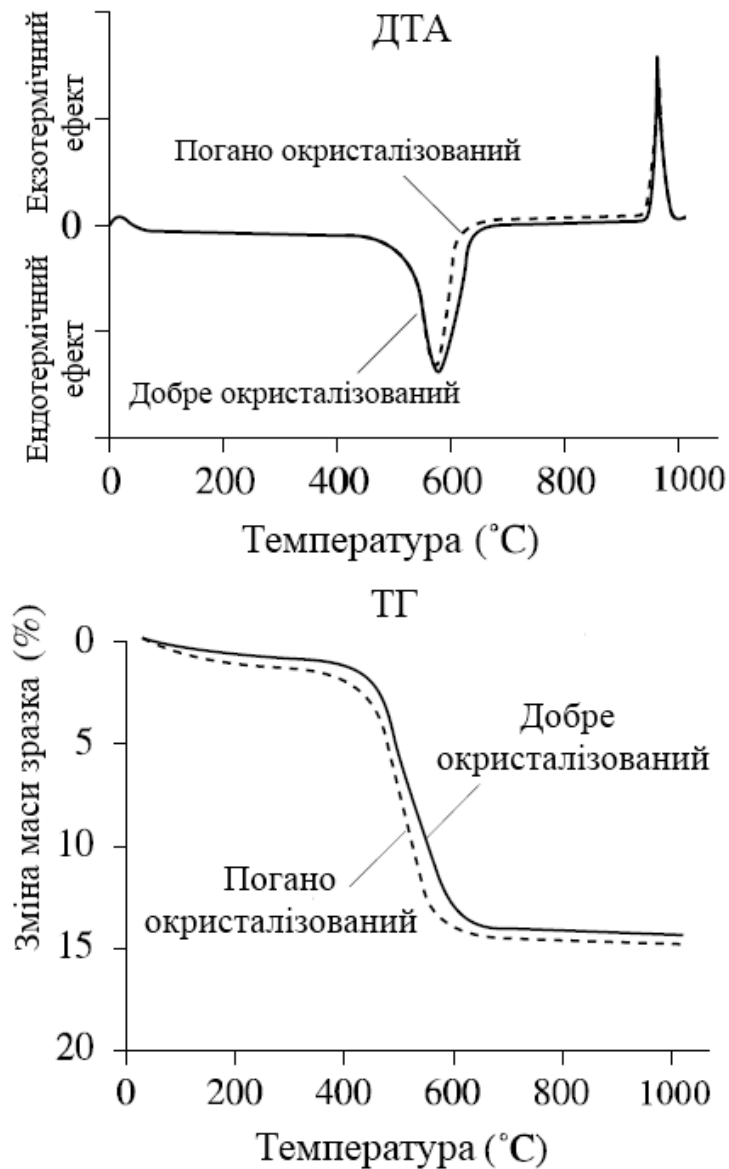


Рис. 5.5. ДТА та ТГ криві двох каолінітів з різним ступенем кристалічності

Дегідроксилізація речовини, що складає тверду фазу керамічних мас, і відповідна перебудова її структури, обумовлює інтенсифікацію дифузійних процесів. На місці достатньо слабких конденсаційних контактів починають формуватися міцні кристалізаційні контакти і, при подальшому підвищенні температури в процесі спікання, керамічні зразки набувають необхідних фізико-механічних властивостей.

Для каолінових глин процеси остаточної перебудови структури мають місце при температурах 960 – 990 °C з формуванням алюмокремнієвої шпінелі зі складом $Al_8(Al_{13,33}X_{2,67})O_{32}$ або

$\text{Si}_8(\text{Al}_{10,67}\text{X}_{5,33})\text{O}_{32}$ (де X – вакансія для катіону) (екзоефект на кривих ДТА, рис 5.5) і, наприкінці, при температурах вище 1000 – 1100 °С муліту зі складом від $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$.

Контрольні завдання та запитання

1. Назвіть три групи факторів за якими поділяють фізико-механічні властивості реальних твердих тіл.
2. Поясніть ефект Ребіндера.
3. Наведіть залежність зміни вільної енергії системи залежно від довжини тріщини.
4. Чим визначаються фізико-механічні властивості дисперсних тіл що побудовані з частинок колоїдного розміру?
5. Наведіть наближену формулу для розрахунку міцності для структур глобулярного типу.
6. Назвіть методи визначення міцності одиничних контактів.
7. Поясніть перетворення типів контактів при процесах видалення вологи з керамічної маси під час сушки та випалу.
8. Назвіть глинисті мінерали з ненабухаючою структурною коміркою.
9. Класифікація форм вологи в дисперсних системах.
10. Яку форму вологи називають адсорбційно зв'язаною?
11. Який тип води найбільш міцно зв'язаний з дисперсною системою?
12. Які типи зв'язаної вологи видаляються при температурах біля 100 °С ?
13. Як ступінь кристалічності впливає на процеси сушіння та відпалу керамічних виробів?
14. Як зволоження гідрофільних систем впливає на ефективність подрібнення?
15. Наведіть рівняння розрахунку густини пружної енергії у відповідності до закону Гука.
16. Наведіть формулу розрахунку критичного розміру тріщини.
17. Наведіть формулу розрахунку пористості структури (I).
18. Який принцип дії приладу для вимірювання сил когезії у контакті?
19. Назвіть глинисті мінерали з набухаючою структурною коміркою.
20. Як ДТА ТГ аналіз допомагає визначати особливості втрати вологи та дегідроксилування поверхні?



Петро Петрович Будніков
(1885 – 1968)

Професор хімії і технології силікатів, член-кореспондент Академії Наук СРСР, дійсний член Академії Наук УРСР (з 1939 р). П. П. Будніков народився 9 жовтня 1885 року в Смоленську. Закінчив в 1906 р. Смоленське Олександрівське реальне училище. У 1910 р. він виконав за чотири роки п'ятирічну програму Хімічного відділення Ризького політехнічного інституту. У 1911 р. отримав диплом першого ступеня за фахом «органічні барвники та фарбування». Основну частину свого довгого життя присвятив технології мінеральних, неорганічних речовин, в першу чергу, силікатів і оксидів. Був професором Іваново-Вознесенського політехнічного інституту (1919 – 1926 рр.), Харківського технологічного (1926 – 1941 рр.), Інженерно-економічного та Промислової Академії, Московського хіміко-технологічного інституту ім. Д. І. Менделєєва (1943 – 1968 рр.). П. П. Будніков завідував кафедрами технології силікатів та вів величезну науково-дослідну роботу, залучаючи до неї педагогічний персонал кафедр, студентів, молодих інженерів.

Розробив будівельні матеріали оборонного призначення та нові методи дослідження і аналізу силікатів, контролю виробництва вогнетривів і будматеріалів. Ним створено безліч вогнетривів для доменних, мартенівських, цементних та скловарних печей. Разом зі співробітниками він розробив технологію виробництва високоякісних свічок запалювання та корундових вогнетривких ізоляторів для двигунів внутрішнього згоряння з форсованим режимом. У 1951 році П. П. Будніков став лауреатом Державної премії СРСР за виконання спецзавдання Уряду. Останні 20 років вчений займався створенням виробів високої вогнетривкості з чистих оксидів для виготовлення деталей двигунів, ядерних паливних елементів, металорізального інструменту та багатьох інших напрямків.

РОЗДІЛ 6. РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛІКАТНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

6.1 Структурно-механічна класифікація дисперсних структур

Теоретичні положення фізико-хімічної механіки дисперсних систем і матеріалів є науковим підґрунтям для розробки нових і оптимізації вже існуючих технологій одержання сучасних матеріалів. Найбільш вагомими результатами фізико-хімічної механіки одержала в тих технологічних процесах, що пов'язані з використанням висококонцентрованих систем з сильно розвиненою міжфазною поверхнею. Широке використання таких систем обумовлено можливістю одержувати на їх основі високоміцні, щільні, довговічні і в'язкопластичні матеріали (силікатні вироби, формувальні склади, наповнені полімери, пластичні та паперові маси, харчові вироби, фармацевтичні та косметичні засоби та ін.). Однак, з підвищенням концентрації твердої фази в таких системах збільшуються труднощі при проведенні технологічних процесів внаслідок зростання ймовірності виникнення в відповідних системах небезпечних дефектів та неоднорідностей. Також, при підвищенні дисперсності виникають суттєві перешкоди для подальшого ущільнення систем внаслідок наявності на поверхні потужних сольватних шарів дисперсійного рідкого середовища.

Значний внесок в розвиток практичних аспектів застосування методів фізико-хімічної механіки в технології виробництва будівельних керамічних виробів внесла вітчизняна школа спеціалістів в цій галузі – С. П. Ничипоренка, М. М. Круглицького, В. Ю. Третинника та ін. В їх роботах були не тільки запропоновані шляхи вирішення найбільш проблемних питань керамічного виробництва, а і доведені до практичного втілення результати теоретичних наробок, що дозволило на науковій основі оптимізувати основні технологічні процеси.

В технології кераміки наразі прийнято виділяти три основні технологічні процеси оформлення напівфабрикату для наступного випалу. Це шлікерне лиття, пластичне (екструзійне) формування, та напівсухе пресування. Однак, не зважаючи на широкий діапазон концентрацій дисперсної фази і, відповідно, фізико-механічний стан вихідної системи

для наступного одержання напівфабрикату (суспензія, паста, порошок), основою для реологічного аналізу є реологічна крива деформація – час при постійному навантаженні (рисунок 6.1).

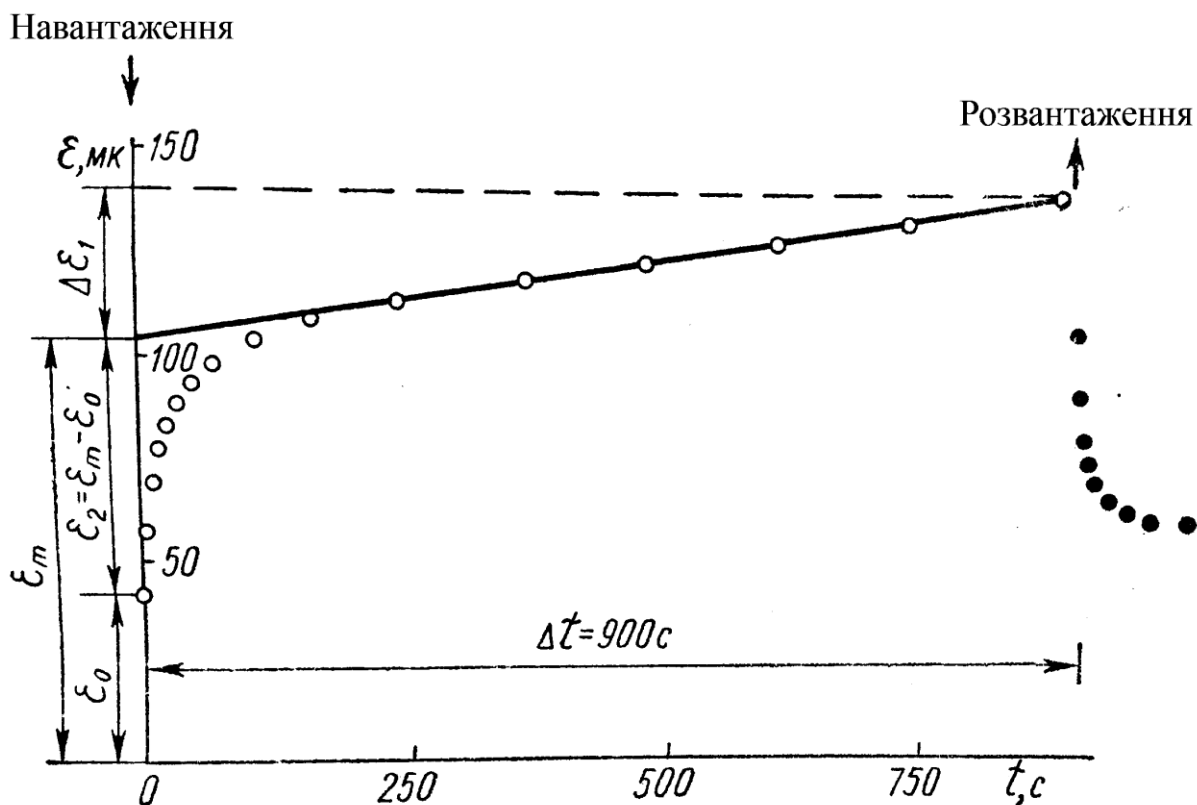


Рис. 6.1. Крива деформація ε – час t при постійному навантаженні ($P = const$) дисперсій глинистих мінералів. ε_0 , ε_2 – швидка, повільна еластична, $\Delta\varepsilon_1$ – пластична деформації за час $\Delta t = 900$ с

Ці криві для різних за станом систем одержують на різних приладах: приладі Вейлера–Ребіндера чи ротаційному віскозиметрі для суспензій, приладі Толстого для паст та інших ущільнених систем.

Як видно з рисунку 6.1 при зовнішньому навантаженні структурованих дисперсних систем, в яких можуть спостерігатися одночасно і коагуляційні і конденсаційні і кристалізаційні контакти, проявляються в тій чи іншій мірі три типи деформацій: пружна (чи швидка) еластична, повільна еластична і пластична. Перші дві є умовно зворотними, тобто після зняття навантаження вони практично зникають (використання слів «умовно» та «практично» пов'язано з явищем релаксації напружень (див. Розділ 2). Пластичні

деформації є незворотними і після зняття навантаження не зникають, а тіло залишається деформованим.

Основними структурно-механічними характеристиками за С. П. Ничипоренко є модулі швидкої та повільної еластичних деформацій, умовна статична межа текучості, найбільша пластична в'язкість за якими можуть бути також обраховані наступні величини: еластичність, пластичність, період істинної релаксації, а також відносні деформації – швидка і повільна еластичні, пластична і умовний модуль деформації.

Фізичний зміст перерахованих вище структурно-механічних характеристик можна пояснити з використанням повних реологічних кривих дисперсних систем в $\eta - P$ та $\dot{\epsilon} - P$ координатах (рисунок 6.2)

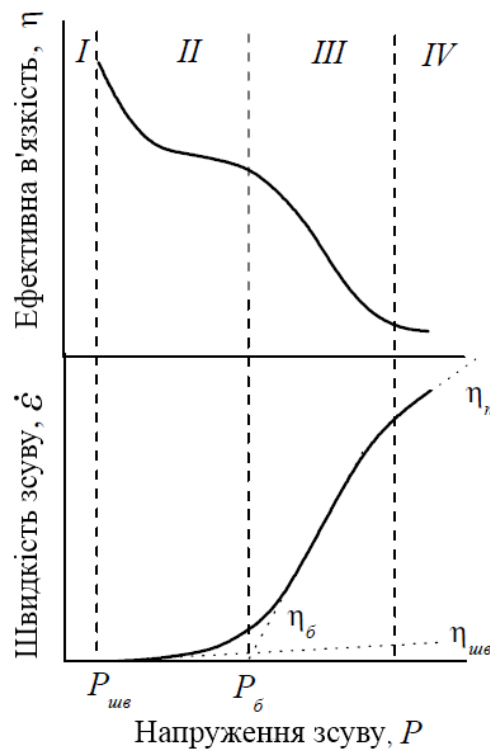


Рис. 6.2. Повні реологічні криві дисперсних систем

Як видно з рисунку 6.2 на повних реологічних кривих можна виділити чотири характерних ділянки. При невеликому значенні зовнішнього навантаження система поводить себе як крихке тіло і її деформаційна поведінка відповідає закону Гука. В часі така деформація розвивається практично миттєво. Тому на реологічних кривих $\eta - P$ та $\dot{\epsilon} - P$

ми не можемо відобразити відповідні залежності. Для значної кількості формувальних мас можливий розвиток і повільних еластичних деформацій.

Однак для дисперсних структур, в яких переважають коагуляційні контакти, характерним є те, що при перевищенні якогось значення зовнішнього навантаження $P_{кл}$, в таких системах спостерігається розвиток незворотних пластичних деформацій, так званої повзучості. Механізм такої в'язко-пластичної повзучості має флуктуаційну природу і здійснюється за рахунок руйнування окремих одиничних коагуляційних контактів та наступного відновлення вже нових контактів. Під дією прикладеного зовнішнього навантаження такий процес, однак, має спрямований характер. Слід відзначити, що для різних типів матеріалів величина $P_{кл}$ змінюється в широких межах.

Повзучість має місце в деякому інтервалі прикладеного навантаження в якому кількість коагуляційних контактів, що руйнуються і відновлюються є відносно невеликою. Така поведінка відповідає ділянці II на реологічних кривих і може бути описана моделлю в'язкопластичної течії з малим граничним напруженням зсуву $P_{ув}$ і дуже високою диференційною в'язкістю $\eta_{ув}$:

$$P - P_{ув} = \eta_{ув} \dot{\epsilon}, \quad (6.1)$$

де $\dot{\epsilon}$ – швидкість зсуву, s^{-1} .

Відповідно і змінна (ефективна) в'язкість має на цій ділянці високі значення:

$$\eta_{ef} = \frac{P}{\dot{\epsilon}} = \eta_{ув} \frac{1}{1 - \frac{P_{ув}}{P}}. \quad (6.2)$$

При збільшенні зовнішнього напруження P кількість коагуляційних контактів, що руйнуються починає все в більшому ступені переважати кількість контактів, які встигають відновитися. Ця ділянка реологічної кривої може бути описана моделлю Бінгама з великим значенням граничного напруження зсуву і незначною диференційною бінгамівською в'язкістю η_B :

$$P - P_B = \eta_B \dot{\epsilon}. \quad (6.3)$$

Відповідно це обумовлює і лавиноподібне падіння ефективної в'язкості:

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{P}{\dot{\varepsilon}} = \eta_B \frac{1}{1 - \frac{P_B}{P}}. \quad (6.4)$$

Такій деформаційній поведінці дисперсної системи відповідає ділянка III на повних реологічних кривих.

При подальшому збільшенні навантаження відбувається повне руйнування коагуляційної структури і система набуває властивостей ньютонівської рідини. Її поведінка описується рівнянням Ейнштейна для суспензій, що характеризуються відсутністю взаємодії дисперсних частинок між собою (див. розділ 1). В'язкість системи при цьому є практично сталою (ділянка IV на реологічних кривих).

Для повної характеристики коагуляційної структури доцільно використовувати ще наступні, незалежні одна від другої, величини. Це модуль пружності E_1 , що характеризує пружні деформації в структурі. Він розраховується за законом Гука:

$$E_1 = \frac{P}{\varepsilon'_{np}}, \quad (6.5)$$

де E_1 – зовнішнє навантаження, Па; ε'_{np} – відносна пружна деформація.

За аналогією з законом Гука модуль повільних еластичних деформацій можна представити у вигляді:

$$E_2 = \frac{P}{\varepsilon'_{el}}, \quad (6.6)$$

де ε'_{el} – відносна еластична деформація.

При неможливості розділити в часі швидку та повільну еластичні деформації використовують рівноважний модуль:

$$E = \frac{E_1 + E_2}{E_1 \cdot E_2}. \quad (6.7)$$

Граничне напруження зсуву (чи умовне статичне напруження зсуву) $P_{\kappa l}$ відповідає напруженню $P_{Шв}$ в рівнянні (6.1), якому відповідає найбільша пластична (шведівська) в'язкість $\eta_{Шв}$. Остання визначається як:

$$\eta_{Ш\epsilon} = \frac{P - P_{k1}}{d\varepsilon'_{nl} / dt}.$$

При перевищенні цієї величини починається процес течії з малою швидкістю (повзучість). Течія в системі з повністю зруйнованою структурою починається при перевищенні динамічного граничного напруження зсуву P_{k2} , якому відповідає найменша пластична (бінгамівська) в'язкість η_B , що визначається як:

$$\eta_B = \frac{P - P_{k2}}{d\varepsilon'_{nl} / dt}. \quad (6.8)$$

Між величинами $\eta_{Ш\epsilon}$ і η_B проміжними є значення ефективної (структурної) в'язкості, що зменшується зі зростанням напруження:

$$\eta_{Ш\epsilon} > \eta_{ef}(P) > \eta_B. \quad (6.9)$$

В практиці корисними є також наступні розрахункові величини. Статична і динамічна пластичності (за Воларовичем) визначаються як:

$$Пс = \frac{P_{k1}}{\eta_{Ш\epsilon}} \text{ та } Пс_2 = \frac{P_{k2}}{\eta_B}. \quad (6.10)$$

За фізичним змістом ці величини характеризують швидкість зсуву (чи швидкість розвитку незворотної відносної пластичної деформації в одиницю часу) при відповідному напруженні зсуву P_{k1} чи P_{k2} .

Період істинної релаксації становить:

$$\Theta = \frac{\eta_{Ш\epsilon}}{E}. \quad (6.11)$$

Відповідно період пружної післядії становить:

$$\Theta_2 = \frac{\eta_B}{E_2}. \quad (6.12)$$

Для характеристики частки, що відповідає повільній пружності системи доцільно використовувати величину еластичності:

$$\lambda = \frac{E_2}{E_1 + E_2}. \quad (6.13)$$

В практиці для характеристики реологічної поведінки керамічних суспензій і паст буває недоцільно використовувати всі наведені вище величини і тому, зазвичай, застосовують лише деякі з них.

Як було показано раніше (розділ 2) при розгляді різних реологічних моделей, коагуляційні структури найкраще описуються моделлю Максвелла–Бінгама і Кельвіна–Фойгта (інша назва – модель Максвелла–Шведова і Кельвіна–Фойгта). Ця модель включає послідовно-паралельне поєднання пружного елемента (з модулем пружності E_1), еластичного елемента (з модулем пружності E_2) і двох в'язкісних елементів, що характеризуються величинами $\eta_{Шв}$ і η_B , а також граничним напруженням зсуву P_{kl} . Нагадаємо загальне рівняння, що описує модель Максвелла–Бінгама і Кельвіна (розділ 2):

$$\varepsilon' = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_2 t}{\eta_B}\right) \right] + \frac{P - P_{kl}}{\eta_{Шв}} t. \quad (6.14)$$

З цього рівняння, для будь-якого навантаження P можна визначити відповідну сумарну деформацію ε' . Графічно сумарну деформацію можна визначити по реологічних кривих деформація – час при постійному навантаженні (рисунок 6.1). Складові сумарної деформації визначаються наступним чином. Для пружної (швидкої еластичної) деформації це:

$$\varepsilon'_{np} = \frac{P}{E_1}. \quad (6.15)$$

Для еластичної (повільної) деформації це:

$$\varepsilon'_{el} = \frac{P}{E_2}. \quad (6.16)$$

І для пластичної (незворотної) деформації це:

$$\varepsilon'_{nl} = \frac{P - P_{kl}}{\eta_{Шв}} t. \quad (6.17)$$

Для того, щоб спростити порівняльний аналіз реологічної поведінки різних за природою складних пластичних систем С. П. Ничипоренко запропонував наступний методологічний прийом. Порівняльний аналіз деформаційного процесу для різних систем провадити для зовнішнього навантаження $2 \cdot 10^4$ Па і часу його дії 900 с. Такі величини є характерними для керамічних мас. Це дозволяє за єдиним принципом розрахувати долю різних за типом деформацій в різних системах. За реологічною поведінкою, таким чином, можна виділити шість структурно-механічних типів:

$$\mathbf{0} - \varepsilon_{np} > \varepsilon_{ел} > \varepsilon_{нл}, \mathbf{I} - \varepsilon_{ел} > \varepsilon_{np} > \varepsilon_{нл}, \mathbf{II} - \varepsilon_{ел} > \varepsilon_{нл} > \varepsilon_{np},$$

$$\mathbf{III} - \varepsilon_{np} > \varepsilon_{нл} > \varepsilon_{ел}, \mathbf{IV} - \varepsilon_{нл} > \varepsilon_{np} > \varepsilon_{ел}, \mathbf{V} - \varepsilon_{нл} > \varepsilon_{ел} > \varepsilon_{np}.$$

Графічно, за аналогією з прийнятим в фізичній хімії силікатів засобом відображення складу потрійних систем, розвиток різних видів деформацій також зручно відображати на трикутнику, на сторонах якого (у відсотках) наведені величини швидкої та повільної еластичних деформацій, а також пластичної деформації (рисунок 6.3).

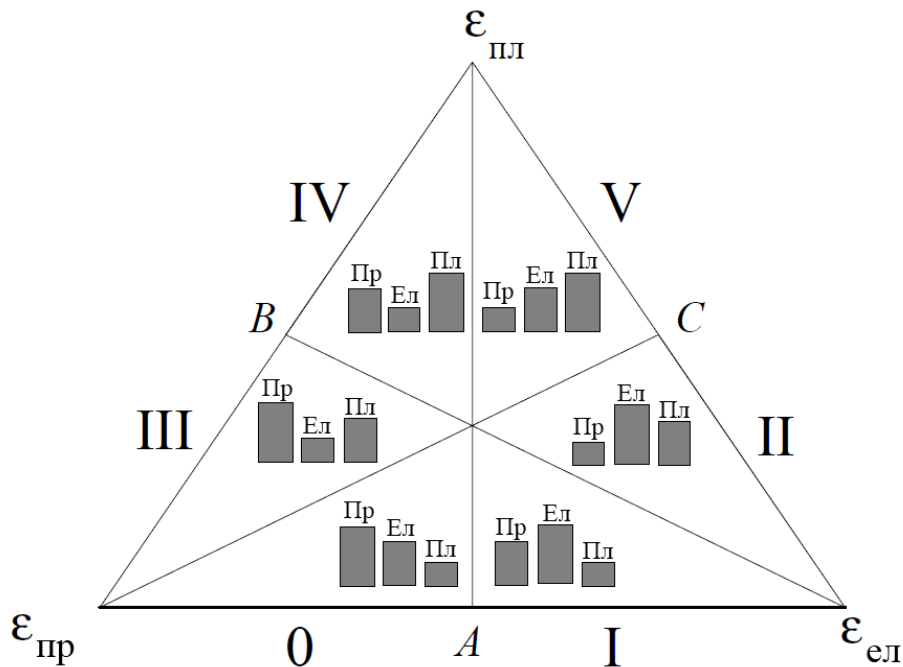


Рис. 6.3. Діаграма розвитку деформацій. Пр, Ел і Пл – відносна величина пружної, еластичної та пластичної деформації відповідно

6.2 Структурно-механічні характеристики силікатних дисперсних систем

Структурно-механічні характеристики глинистих суспензій і паст обумовлюють їх технологічні властивості. Можна наступним чином визначити відповідність того чи іншого структурно-механічного типу глинистих систем до застосування в різних технологічних процесах. Системи, що відносяться до нульового та третього структурно-механічного типу, характеризуються превалюючим розвитком в них при навантаженні

швидкої еластичної деформації. Це вказує на підвищену стійкість таких суспензій і робить їх дуже придатними до застосування в якості ефективних бурових розчинів (див. нижче).

Для систем четвертого і п'ятого типів притаманний значний розвиток пластичних деформацій, що вказує не їх нестійкість та добру плинність і схильність, таким чином, до осадження. Найкращі формувальні властивості мають глинисті системи першого та другого типу, що визначає їх придатність до застосування в якості вихідних пластичних мас у керамічному виробництві. Для приготування керамічних шлікерів найкраще підходять суспензії, що характеризуються розвитком великих пластичних деформацій.

Слід відмітити вплив розміру частинок дисперсної фази на міцність відповідних коагуляційних структур. Збільшення розміру глинистих частинок обумовлює зростання граничного значення плинності цих систем, а зниження вмісту твердої фази – до його падіння.

Для ілюстрації застосування цих положень наведемо діаграму розвитку деформацій в деяких важливих з практичної точки зору формувальних масах, що включають глинисту складову, а також різні дисперсні домішки і регулюючі полімерні речовини (рисунок 6.4).

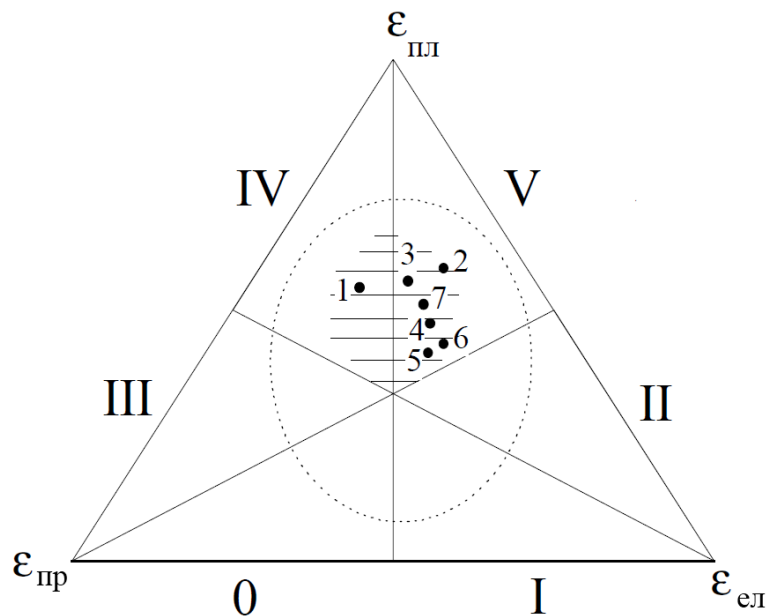


Рис. 6.4. Діаграма розвитку деформацій у формувальних масах 1 – ультрафарфор, 2 – Al_2O_3 -парафін, 3 – Al_2O_3 -ПВС, 4 – TiO_2 -ПВС, 5 – TiO_2 -глина-ПЕО, 6 – TiO_2 -глина-ПВС, 7 – графіт-КМЦ

Реологічні і структурно-механічні властивості деяких формувальних мас також представлені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1. Реологічні і структурно-механічні властивості різних формувальних мас

№ зразка	Зразок	Реологічні властивості				Структурно-механічні властивості			Структурно-механічний тип
		Повна потужність, що витрачається на течію, $N, \text{МВт/м}^3$	Потужність, що витрачається на руйнування коагуляційної структури, $\Delta N, \text{МВт/м}^3$	Константа консистенції, $\eta_0, \text{Па} \cdot \text{с}$	Індекс течії, n	Пластичність, $P_c \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Еластичність, λ	Період релаксації, $\Theta, \text{с}$	
1	Ультрафарфор	37	46	130	0,26	1,0	0,2	900	IV
2	Al_2O_3 , парафін	41	25	125	0,29	0,6	0,8	700	V
3	Al_2O_3 , ПВС	14	10	110	0,35	2,0	0,5	500	V
4	TiO_2 , ПВС	8	4	16	0,63	3,3	0,6	1050	V
5	TiO_2 , глина, ПЕО	24	16	31	0,38	1,0	0,6	1350	V
6	TiO_2 , глина, ПВС	48	18	53	0,42	3,2	0,6	1400	V
7	Графіт, КМЦ	4,6	2	20	0,46	4,3	0,4	2000	V

Іншою важливою з практичної точки зору сферою застосування глинистих дисперсій є їх використання в якості промивальних рідин при бурінні глибоких і надглибоких свердловин на нафту та газ. В процесі буріння промивальна рідина мусить виконувати ряд наступних основних функцій: 1) очищення стовбура свердловини від вибуреної породи; 2) закріплення стінок шахти; 3) утримання в завислому стані частинок

вибуреної породи; 4) збільшення швидкості буріння та адсорбційне пониження міцності гірських порід.

Основою таких дисперсій, що представляють собою складні полідисперсні системи, є палигорськітові та палигорськіт – монтморилонітові глини, а також каоліни і гідрослюди. В склад твердої фази також може входити речовини, що підвищують питому вагу суспензії (барит, тонко розмелені оксиди заліза та ін.).

Винос породи зі свердловини, що є головним призначенням промивних рідин, в першу чергу залежить від її в'язкості. Найкращі технологічні властивості мають суспензії, що мають в'язкість близьку до в'язкості води, для того, щоб забезпечити найефективнішу роботу насосів.

Властивості глинистої суспензії, що готується на основі природної глини і води, в значній кількості випадків не відповідає вимогам буріння. Для підвищення якості суспензії застосовують додаткову хімічну обробку. Однак, особливістю застосування промивальних рідин є те, що при знаходженні останніх в свердловині вони піддаються впливу як підвищених температур, так і хімічної дії з боку ґрунтів, через які провадиться буріння. Тому для корегування властивостей промивальних рідин в процесі буріння використовують додаткову хімічну обробку.

Найбільш важливими рисами умов в яких використовуються ці глинисті суспензії є підвищені тиск та температури. В гідротермальних умовах спостерігається значне підвищення розчинності кремнезему та всіх сполук кремнію. Це обумовлює прискорення процесів перекристалізації, що супроводжується зменшенням питомої поверхні зразків внаслідок переважного переносу речовини з менших за розміром частинок і зростанням великих частинок. Відповідно, в силікатних системах відбувається суттєва зміна характеру всіх процесів структуроутворення в гідротермальних умовах за рахунок інтенсифікації процесів переносу розчинних форм кремнію в місця контакту між дисперсними частинками і, навіть, можливість переходу деяких коагуляційних контактів в фазові (кристалізаційні). Структурно-механічні характеристики деяких типових глин до і після гідротермальної обробки наведені в таблиці 6.2 (за М. М. Круглицьким).

Таблиця 6.2. Реологічні та структурно-механічні константи і характеристики автоклавованих дисперсій глинистих мінералів

Глинистий мінерал	Пижевський монтморилоніт		Черкаський палигорський		Глуховецький каолініт		Часовоярська глина	
	Необроблений	Оброблений	Необроблений	Оброблений	Необроблений	Оброблений	Необроблений	Оброблений
С, %	26,7	17,5	22,0	8,2	44,0	40,0	24,2	37,5
P_{K2} , дин·см ⁻²	—	6	—	1,6	—	15	—	8
$\eta_m^* \cdot 10^2$, Пз	—	1,9	—	1,9	—	6,5	—	2,5
$\frac{P_{K2}}{\eta_m^*} \cdot 10^{-2}$, с ⁻¹	—	3,1	—	0,84	—	2,3	—	3,2
$E_1 \cdot 10^{-3}$, дин·см ⁻²	18	7	48	25	64	53	14	4
$E_2 \cdot 10^{-3}$, дин·см ⁻²	33	11	93	45	100	55	8	17
$E \cdot 10^{-3}$, дин·см ⁻²	12	4	38	16	39	25	5	3
P_{K1} , дин·см ⁻²	55	17	140	104	300	60	55	22
$\eta_{ше} \cdot 10^{-5}$, Пз	620	54	170	68	320	250	25	56
λ	0,35	0,39	0,34	0,36	0,37	0,50	0,63	0,19
$\frac{P_{K1}}{\eta_{ше}} \cdot 10^6$, с ⁻¹	0,89	3,15	8,20	15,3	9,40	2,40	22,0	3,93
$\Theta 1$, с	5450	1350	531	425	865	1000	498	1870
$E_\varepsilon \cdot 10^{-2}$, ерг·см ⁻³	97	24,1	116	49,3	191	131	17	19,2
$P_m \cdot 10^{-2}$, дин·см ⁻²	—	4,3	—	3,2	—	4,4	—	4,0
K_y	2,04	1,35	1,10	1,89	0,68	0,63	0,53	1,28
Структурно-механічний тип	0	IV	IV	IV	IV	IV	V	III

Контрольні завдання та запитання

1. Назвіть основні методи формування керамічних виробів. Які їх особливості?
2. За допомогою яких пристроїв і якої конструкції можна одержати дані для побудови повної реологічної кривої дисперсної системи?

3. Назвіть типи деформацій які можуть проявлятися при зовнішньому навантаженні на структуровані дисперсні системи в яких наявні коагуляційні, конденсаційні та кристалізаційні контакти.
4. Назвіть основні структурно-механічні характеристики за С. П. Ничипоренко.
5. За рахунок руйнування та відновлення якого типу контактів пояснюється механізм в'язко-пластичної повзучості?
6. Наведіть формулу моделі в'язкопластичної течії з малим граничним напруженням зсуву і дуже високою диференційною в'язкістю.
7. Наведіть формулу для розрахунку рівноважного модуля. Для чого він необхідний?
8. Наведіть формули для розрахунку статичної та динамічної пластичності за Воларовичем.
9. Наведіть формулу розрахунку найбільшої пластичної ($\eta_{ШВ}$) в'язкості.
10. Наведіть формулу розрахунку найменшої пластичної (η_B) в'язкості.
11. Зобразіть діаграму розвитку деформацій та позначте всі 5 структурно-механічних типів. Чим вони відрізняються?
12. До яких структурно-механічних типів мають бути віднесені системи для екструзійного формування виробів?
13. Наведіть графічне зображення кривої деформація ε – час t при постійному навантаженні ($P = const$) для дисперсій глинистих мінералів. Поясніть різні ділянки кривої.
14. При перевищенні якого значення зовнішнього навантаження (P), для дисперсних структур, в яких переважають коагуляційні контакти, спостерігається розвиток незворотних пластичних деформацій?
15. Наведіть формулу розрахунку ефективної в'язкості.
16. Наведіть формулу модуля повільних еластичних деформацій.
17. Наведіть формулу розрахунку статичної та динамічної пластичності.
18. Наведіть формулу періоду істинної релаксації.
19. Наведіть формулу розрахунку величини еластичності.
20. Поясніть метод зображення розвитку деформацій за допомогою трикутника?



Петро Олександрович Рєбіндер
(1898 – 1972)

Радянський фізико-хімік, академік АН СРСР. Народився 3 жовтня 1898 року в Санкт-Петербурзі. У 1924 році закінчив фізико-математичний факультет МДУ. З 1929 року професор Московського педагогічного інституту імені К. Лібкнехта. У 1922 – 1925 рр. викладач робітфаку імені Артема при Московській гірничій академії. 1 лютого 1933 року був обраний членом-кореспондентом АН СРСР по Відділенню математичних і природничих наук.

З 1934 по 1972 рік очолював створені ним лабораторію, потім відділ дисперсних систем колоїдно-електрохімічного інституту (з 1945 року Інститут фізичної хімії) АН СРСР (ІФХАН). У 1946 році обраний академіком АН СРСР по Відділенню хімічних наук (фізична та колоїдна хімія). П. О. Рєбіндер є автором понад 500 наукових праць. На основі його теоретичних розробок були створені такі нові матеріали, як металокераміка, різні види штучної шкіри, надміцний цемент. У 1928 році він відкрив ефект адсорбційного зниження міцності твердих тіл (ефект Рєбіндера), що стало основою нової області знань – фізико-хімічної механіки.

РОЗДІЛ 7. ХІМІЧНІ МЕТОДИ РЕГУЛЮВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР

7.1 Класифікація хімічних методів

В хімічній технології широко застосовуються різноманітні методи регулювання структурно-механічних властивостей суспензій (шлікерів) та пластичних мас. Перш за все це:

1. Іонний обмін.
2. Гідротермальна обробка.
3. Кислотна активація.
4. Корегування мінерального складу.
5. Застосування ПАР та хімічне модифікування поверхні.
6. Ультразвукова обробка.
7. Механохімічні методи.

Основні положення застосування іонного обміну та гідротермальної обробки для регулювання структурно-механічних властивостей глин були розглянуті раніше в розділах 4 та 6. Тому ми розглянемо тільки основні положення застосування кислотної активації, корегування мінерального складу та використання ПАР і хімічної модифікації поверхні. Ультразвукова обробка та механохімічні методи розглянуті у розділі 8.

Метод кислотної активації, що передбачає використання для глибоких змін в структурі силікатів гарячих мінеральних кислот, призводить до руйнування нативного каркасу. В результаті цього в природних шаруватих силікатах, в першу чергу, зміни відбуваються в октаедричних сітках мінералів з видаленням сполук алюмінію, і утворенням нової фази – аморфного гідратованого кремнезему. Структурно-сорбційні характеристики нового матеріалу при цьому значно покращуються, так питома поверхня зростає від 10 – 50 до 400 – 600 м²/г. Активований таким чином бентоніт є ефективним та економічно вигідним адсорбентом для сушіння нафтових дистилатів природного газу, для регенерації відпрацьованих моторних, індустріальних і трансформаторних мастил, для очищення бензольних фракцій від вуглеводнів при переробці нафти. Ефективним методом управління структурно-механічними характеристиками дисперсних систем, що здавна

використовувався в керамічній практиці, є метод корегування мінерального складу керамічних сумішей. Деякі приклади зміни структурно-механічних властивостей каолінових систем при додаванні в них інших глин наведені на рисунках 7.1 і 7.2.

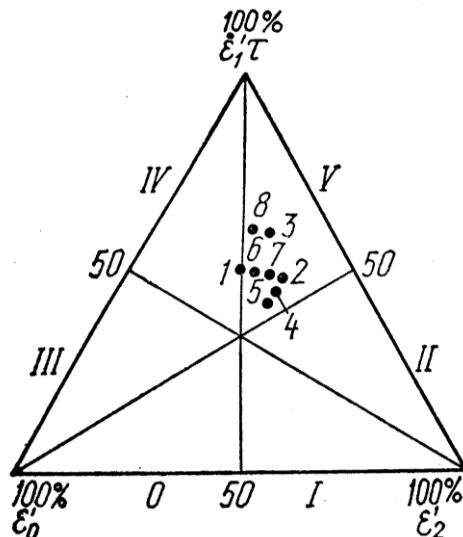


Рис. 7.1. Діаграма розвитку деформацій у водних дисперсіях штучних сумішей (ш. с.) глуховецького каоліну (К), черкаської гідрослюди (Г) та піщанику (П): 1 – суміш (ш. с.) К:Г = 80:20; 2 – ш. с. : П = 90:10; 3 – ш. с. : П = 80:20; 4 – ш. с. : П = 70:30; 5 – ш. с. : П = 60:40; 6 – ш. с. : П = 50:50; 7 – ш. с. : П = 40:60; 8 – ш. с. : П = 30:70 (0-V – структурно-механічні типи)

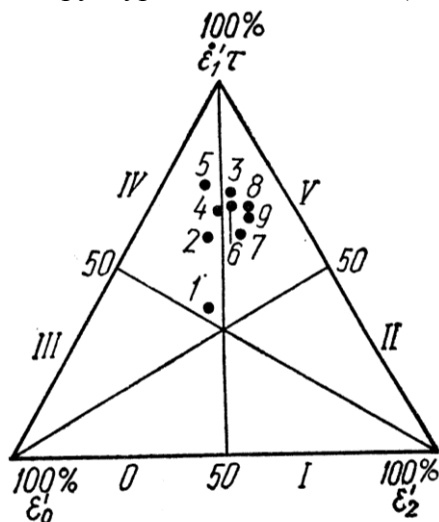


Рис. 7.2. Діаграма розвитку деформацій у водних дисперсіях штучних сумішей (ш. с.) глуховецького каолініту (К), черкаської гідрослюди (Г) та піщанику (П): 1 – суміш (ш. с.) К:Г = 30:70; 2 – ш. с. : П = 90:10; 3 – ш. с. : П = 80:20; 4 – ш. с. : П = 70:30; 5 – ш. с. : П = 60:40; 6 – ш. с. : П = 50:50; 7 – ш. с. : П = 40:60; 8 – ш. с. : П = 30:70; 9 – ш. с. : П = 20:80; (0-V – структурно-механічні типи)

В останні десятиріччя поверхнево-активні речовини почали застосовуватись практично в усіх оточуючих людину сферах. В тому числі вони використовуються як регулятори процесів структуроутворення в різноманітних дисперсних системах, що широко застосовуються в будівельній індустрії та металообробці, нафтовидобутку і нафтопереробці, гірничій та вугільній галузі, медицині і хімічній промисловості, сільському господарстві, тощо. Важлива роль ПАР в усіх цих галузях обумовлена їх здатністю сорбуватися на поверхні твердої фази. Рушійною силою адсорбції ПАР на поверхні твердого тіла і інших міжфазних границях є зниження вільної енергії границі поділу фаз. Якщо поверхня вкрита молекулами ПАР, то поверхневий натяг (або робота, котра необхідна для збільшення міжфазної границі) зменшується. При цьому, чим більше молекул ПАР приходить на одиницю поверхні, тим більше і зниження поверхневого натягу. Можна сказати, що ефективність ПАР тим вища, чим більше його здатність концентруватись на міжфазних границях.

Характерною особливістю будови молекул ПАР, що обумовлює ефективність їх дії, є їх дифільність, тобто те, що такі молекули складаються з двох частин, одна з яких є ліофільною (добре взаємодіє з рідиною і «розчиняється» в ній), а друга – є ліофобною (слабко взаємодіє з рідиною і тому «не розчиняється» в ній (рисунок 7.3).

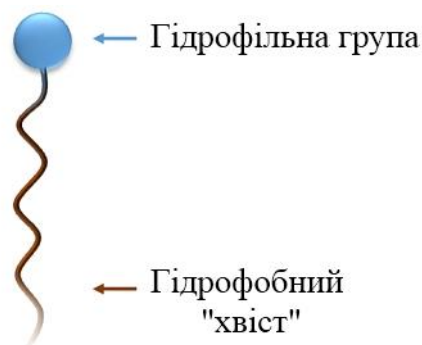


Рис. 7.3. Схематичне зображення молекули поверхнево-активної речовини

У випадку, коли молекули ПАР знаходяться в водному середовищі говорять про їх гідрофільну та гідрофобну частину відповідно. Гідрофобна частина молекули ПАР може бути лінійною, або розгалуженою і складатися, зазвичай з 8 – 18 атомів карбону. Полярна група, як правило, але не завжди, приєднана до кінця карбонового ланцюжка. Довжина

гідрофобного ланцюжка, ступінь його розгалуженості, положення полярної групи в молекулі є головними параметрами ПАР.

Полярна група в молекулі ПАР може бути іоногенною (здатною до дисоціації) чи неіоногенною (не мати заряду ні в яких умовах). Ця обставина визначає поведінку ПАР в різних умовах. За цією ознакою ПАР поділяють на іонні та неіонні. В свою чергу іонні ПАР поділяють на аніонні, катіонні і амфотерні. Розглянемо далі ці основні групи.

Аніонні ПАР

Полярними групами в таких ПАР є карбоксилатні, сульфатні, сульфонатні і фосфатні групи. Структури деяких найбільш розповсюджених аніонних ПАР показані на рисунку 7.4.

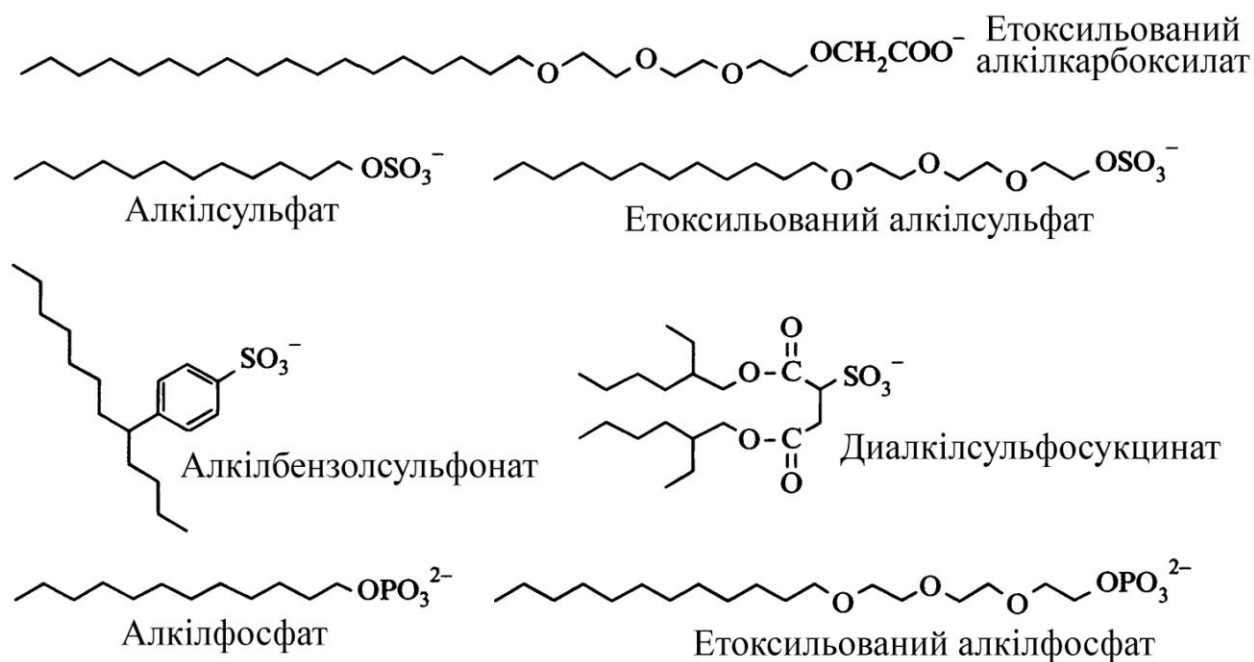


Рис. 7.4. Структури деяких типових аніонних ПАР

За об'ємами виробництва аніонні ПАР займають перше місце серед всіх типів ПАР (вище 60 %), що обумовлено простотою їх синтезу і низькою вартістю. Аніонні ПАР входять до складу більшості миючих засобів, довжина алкільних ланцюжків в їх молекулах складає, переважно, 12 – 18 атомів карбону.

Неіонні ПАР

Другим за розповсюдженістю класом ПАР є неіонні ПАР, структури молекул деяких найбільш поширених з них показані на рисунку 7.5.

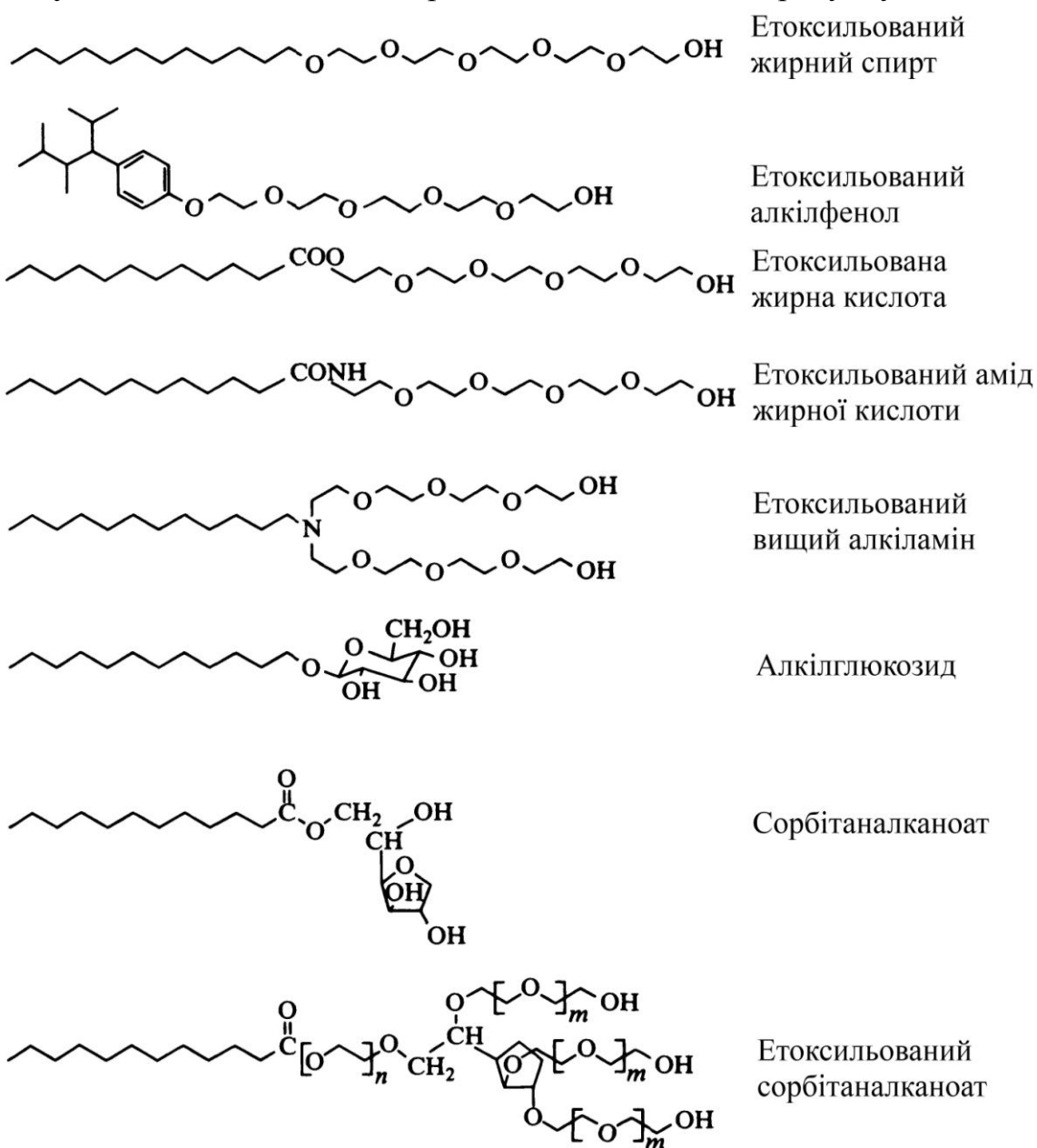


Рис. 7.5. Структури деяких типових неіонних ПАР

Неіонні ПАР, як і аніонні, застосовуються як складові рідких та порошкоподібних миючих засобів, а також як стабілізатори емульсій.

Катіонні ПАР

Третім за розповсюдженістю класом ПАР є катіонні ПАР, більшість з яких відноситься до амінів або до четвертинних амонієвих сполук (ЧАС)

і містять атом нітрогену, що має позитивний заряд. Свої властивості як ПАР ці сполуки проявляють тільки в протонованому стані, тому їх не можна використовувати в лужних середовищах при високих значеннях рН (окрім ЧАС). Деякі найбільш типові молекули катіонних ПАР показані на рисунку 7.6.

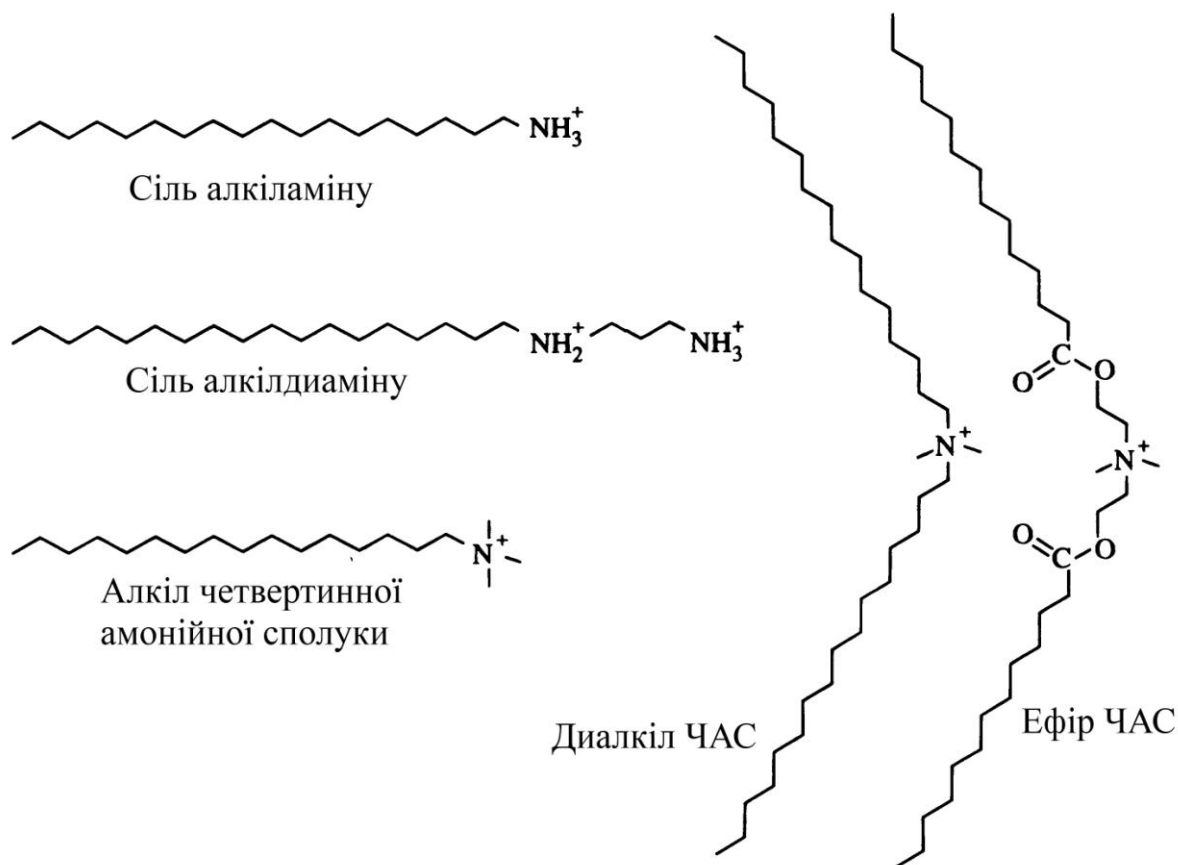


Рис. 7.6. Структури деяких типових катіонних ПАР

У зв'язку з тим, що більшість промислово важливих об'єктів має тверді поверхні, що заряджені негативно (метали, рудні та нерудні мінерали, неорганічні пігменти, полімери, тощо), катіонні ПАР легко сорбуються на них. Це обумовлює напрям їх використання як антикорозійних засобів, флотаційних збирачів-колекторів, диспергаторів, антистатиків, тощо в різних галузях промисловості.

Амфотерні (амфолітні) ПАР

Цей клас ПАР містить одночасно аніоно- і катіоноактивні групи, що, в значній мірі, обумовлює їх властивості одночасно як катіонних, так і аніонних ПАР. Позитивний заряд виникає, практично завжди, за рахунок

наявності в молекулі ПАР амонієвої групи, а негативно заряджені групи – це карбоксилат або інші іони (рисунок 7.7.).

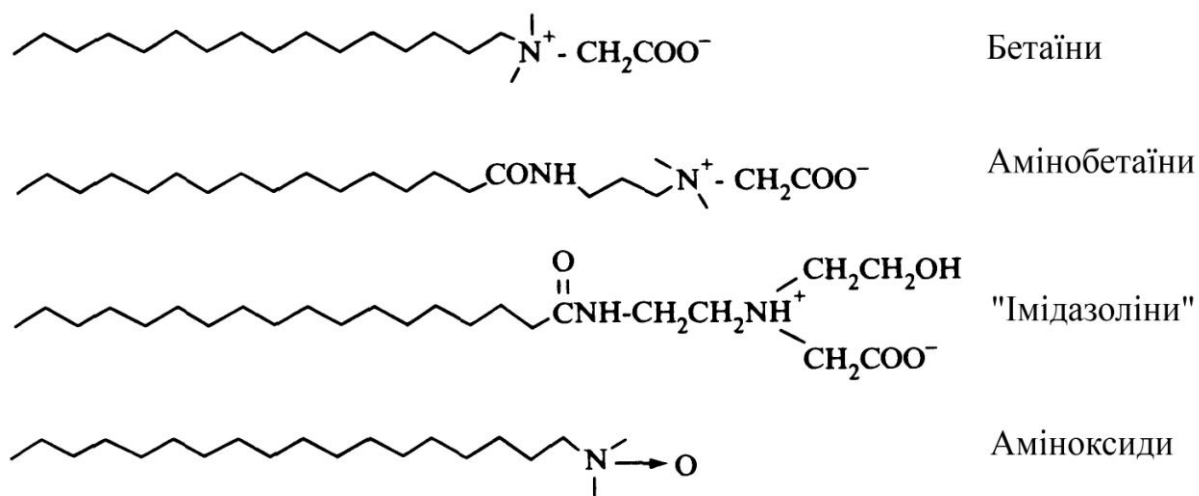


Рис. 7.7. Структури деяких типових амфотерних ПАР

Амфотерні ПАР добре розчинні в воді, однак з підвищенням довжини гідрофобного ланцюжка їх розчинність падає. Вони є інгібіторами корозії, добрими диспергаторами пігментів. Це найменший клас ПАР, в основному із-за їх високої вартості.

7.2 Використання ПАР

ПАР можуть адсорбуватись на твердих поверхнях з утворенням острівків з молекул ПАР, щільних моношарів, або, навіть, подвійних шарів з молекул ПАР (рисунок 7.8.).

При прогнозі адсорбції будь-якої речовини на твердій поверхні в першому наближенні зручно користуватися правилом вирівнювання полярностей. Коротко, основний висновок з останнього можна сформулювати наступним чином. Адсорбція ПАР відбувається, коли в її результаті має місце зменшення різниці між полярностями пограничних фаз (води і повітря; твердої фази і води та ін.). Згідно з цим правилом для адсорбції ПАР з водних розчинів слід застосовувати неполярні сорбенти (вугілля, смоли), а для адсорбції ПАР з неполярних розчинників більш ефективними є полярні адсорбенти (силікати, глини).

Здатність ПАР адсорбуватись на різних поверхнях визначається перш за все специфікою будови їх молекул, а саме їх дифільністю.

Поверхнева активність й інші властивості ПАР залежать від співвідношення цих складових, при цьому оптимальній дії ПАР відповідає збалансованість полярної та неполярної частин їх молекул.

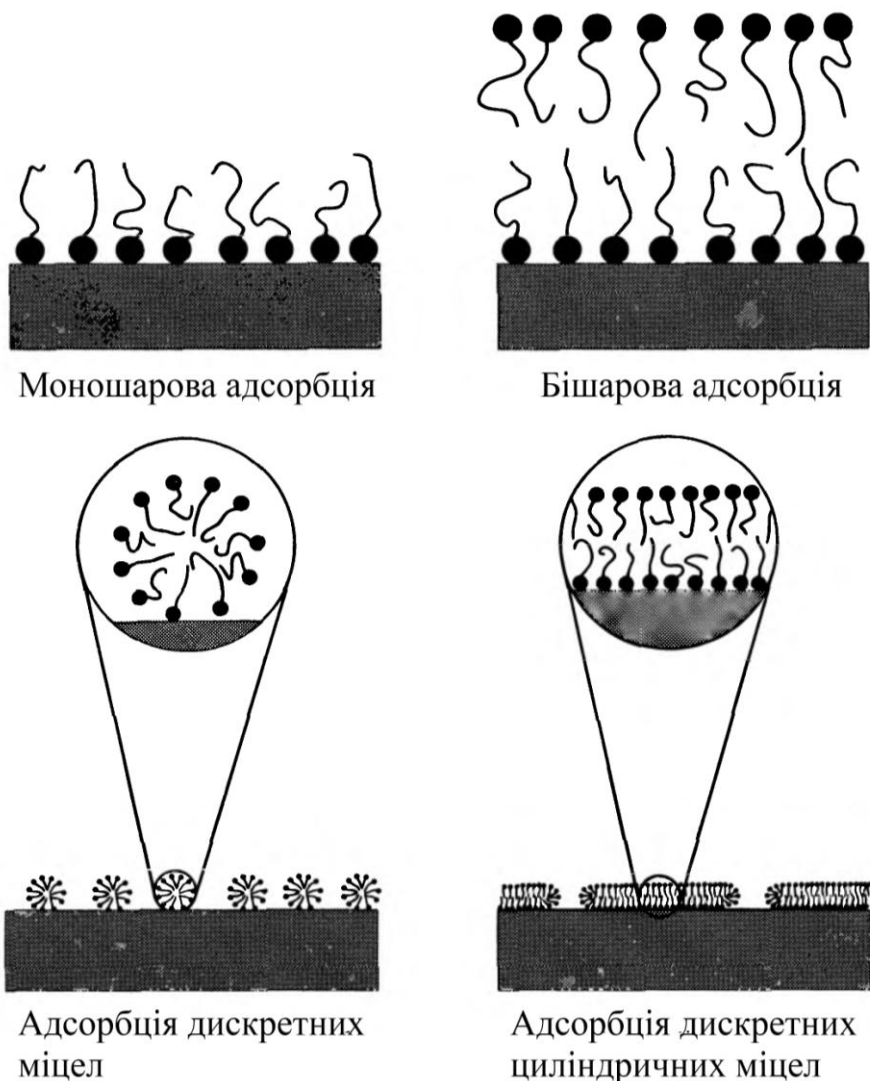


Рис. 7.8. Схеми адсорбції ПАР на твердій гідрофільній поверхні

Наприклад, в гомологічному ряду низькомолекулярних ПАР (змочувателі та піноутворювачі) поверхнева активність гомологів (спирти, жирні кислоти) зростає з підвищенням довжини вуглеводневого радикалу. При цьому нижчі гомологи (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) практично не проявляють поверхневої активності із-за домінуючого впливу гідроксильної групи і, тому, доброї розчинності в воді. В той же час спирти і карбонові кислоти з дуже довгою довжиною вуглеводневого ланцюжка (число атомів карбону

більше 10) погано розчиняються у воді із-за превалюючого впливу вже неполярної частини молекули. Тому їх також не можна використовувати в якості змочувателів чи піноутворювачів.

Кількісною мірою колоїдно-хімічних властивостей ПАР слугує гідрофільно-ліпофільний баланс (гідрофільно-гідрофобний баланс), що визначається діями полярної (гідрофільної) та неполярної (ліпофільної) частин молекул ПАР.

Достатньо прості загальні закономірності адсорбції, що були встановлені для поверхні поділу «рідина – газ», при переході до розгляду адсорбції на твердій поверхні мають суттєві ускладнення. По-перше, при адсорбції на твердій поверхні, на відміну від молекулярно-гладкої рідкої поверхні, необхідно враховувати її геометричну неоднорідність. Розміри нерівностей на твердій поверхні (виступи, сходинки, тріщини та ін.) можуть становити від декількох нанометрів до сотень мікрометрів. В сучасній фізиці для теоретичного опису такої поверхні розроблено цілий ряд методів (фрактальна геометрія).

Геометричні неоднорідності на поверхні впливають не тільки на величину питомої поверхні, а і на її локальну поверхневу енергію. В зоні біля виступу локальна енергія більша, ніж на гладкій поверхні, оскільки в цьому випадку зменшується кількість найближчих сусідніх атомів. Відповідно і локальні значення адсорбції будуть сильно відрізнятися. Ділянки на поверхні з підвищеною адсорбційною здатністю називають активними центрами. Для тріщин і пор може мати місце і протилежний ефект, коли великі за розміром молекули не можуть потрапити в середину щілини.

Друга особливість адсорбції із розчинів пов'язана з тим, що поверхня твердої фази часто має позитивний або негативний заряд. Тому при цьому механізм адсорбції неелектролітів та іонів є принципово різним і потрібно в цьому випадку розділяти молекулярну та іонну адсорбцію.

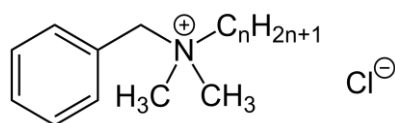
Розглянемо основні закономірності молекулярної адсорбції. В зв'язку з тим, що остання має фізичний характер, тобто відбувається зворотно, відповідно до теорії Ленгмюра про адсорбційно-десорбційну рівновагу, в першому наближенні в кількісних розрахунках оцінюють середнє значення питомої адсорбції нехтуючи тим фактом, що

із-за неоднорідностей поверхні локальні значення адсорбції можуть сильно відрізнятись від середнього рівня. Іншим обмеженням застосування теорії Ленгмюра є наявність в більшості реальних дисперсних систем розвиненої системи пор, що створює стеричні перешкоди для сорбції молекул ПАР.

Якщо тверда фаза складається з неорганічних речовин і має, відповідно, гідрофільну природу поверхні, то молекули ПАР орієнтуються полярною групою до поверхні, а гідрофобним «хвостом» у воду, або в інше рідке середовище. Так можна суттєво змінити гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні і регулювати, таким чином, всі структурно-механічні характеристики дисперсної системи. І, навпаки, для твердої фази органічної природи молекули ПАР будуть адсорбуватись гідрофобним хвостом до поверхні, а полярними групами в рідке середовище. Гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні буде зсуватись при цьому в бік більшої гідрофільності.

Будова адсорбційних шарів ПАР на твердій поверхні визначається тими ж положеннями, що і адсорбція ПАР на поверхні рідин. Заповнення при адсорбції поверхні твердої фази молекулами ПАР відбувається з утворенням мономолекулярного шару до досягнення граничного значення питомої адсорбції Γ_{\max} . Молекули ПАР в насиченому моношарі розташовуються перпендикулярно поверхні адсорбенту. В гомологічних рядах спиртів, жирних кислот та інших водорозчинних ПАР адсорбція зростає по мірі подовження вуглеводневого ланцюжка.

Яскравим прикладом ефективного застосування ПАР для зміни властивостей поверхні може слугувати модифікування каоліну алкілбензилдиметиламоній хлоридом (АБДМ-хлорид):

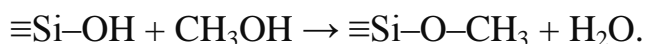


$$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$$

Отриманий продукт має високі властивості як наповнювач гумових виробів, при чому опір на розрив збільшується в 2-3 рази порівняно з традиційними наповнювачами, а час вулканізації скорочується в 3-5 разів. Таким чином, органофілізований каолін успішно замінює дороговартісні білі сажі (SiO_2) та заощаджує витрати каучуку в середньому на 5 % (за рахунок покращення властивостей гумових виробів).

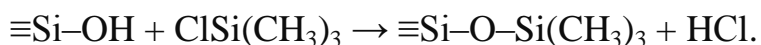
В останній час велику увагу приділяють модифікуванню поверхні твердих тіл з закріпленням молекул речовини-модифікатора за рахунок міцних ковалентних сил. Такий зв'язок забезпечується за рахунок можливості протікання хімічних реакцій між функціональними групами на поверхні твердого тіла (силанольними групами на поверхні силікатів) і зовнішніми реагентами, які можуть надати поверхні особливі властивості.

Одна з перших успішних спроб хімічного модифікування була здійснена при вивченні адсорбції метанолу на силікагелі, саме тоді було встановлено, що в такому процесі має місце незворотна хемосорбція парів спирту за реакцією:



На основі реакцій такого типу можлива цілеспрямована зміна хімічних властивостей поверхні і, перш за все, її гідрофільно-ліпофільного балансу.

Проте недоліком модифікуючих шарів на основі зв'язків Si–O–C є їх невисока гідролітична і термічна стійкість, що перешкоджає широкому застосуванню таких модифікованих матеріалів. Наступний істотний крок у розширенні можливостей методу хімічного модифікування поверхні був зроблений при використанні у якості реагентів кремнійорганічних сполук. Зв'язки Si–O–Si–C, які утворюються внаслідок таких реакцій, характеризуються достатньо високою стійкістю. Такі зв'язки можуть утворюватись, наприклад, в реакціях похідних органосиланів типу $R_n\text{SiX}_{4-n}$ з силанольними групами поверхні:



У випадку використання довголанцюгових алкілсиланів при достатньо щільній упаковці прищеплених молекул спостерігається більш ефективна гідрофобізація поверхні. Величина кута змочування θ (для води) на поверхні таких модифікованих кремнеземів може становити від 100 до 105°, що вказує на високий ступінь гідрофобності поверхні (для порівняння, у парафіну та фторопласту, кут θ становить 106 та 108°, відповідно) (рисунок 7.9).

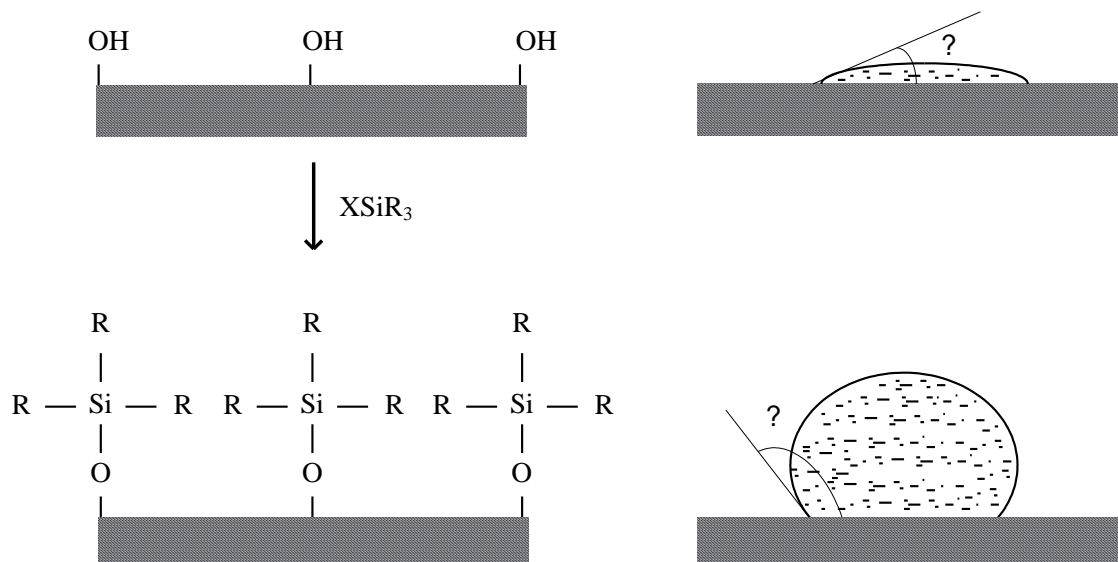


Рис. 7.9. Зміна гідрофільно-ліпофільного балансу при модифікуванні поверхні кремнезему

Методи ковалентного модифікування поверхні можна умовно поділити на дві основні групи. До першої групи методів, що базуються на простій іммобілізації модифікатора на поверхні, відносять усі реакції ковалентного закріплення на поверхні заздалегідь синтезованих молекул модифікатора. Перевагою такого підходу є його простота і можливість створення на поверхні високої концентрації модифікатора. До другої групи відносять методи, що базуються на утворенні шару модифікатора безпосередньо на поверхні. У такому випадку спочатку прищеплюють прості за структурою реагенти і лише потім синтезують будь-яку кінцеву сполуку на поверхні.

На сьогодні існує широкий спектр речовин, переважно кремнійорганічних, що можуть бути застосовані для модифікування поверхні. Насамперед, вибір модифікуючого реагенту для синтезу обумовлений тими характеристиками, які повинен мати поверхнево-модифікований матеріал. В загальному випадку, молекула модифікатора складається з трьох основних частин:

- функціональна група, яка визначає кінцеві (бажані) властивості поверхнево-модифікованого матеріалу;
- якірна група, яка відповідає за утворення міцного хімічного зв'язку молекул модифікатора та активних груп поверхні;

- «ніжка», яка поєднує якірну та функціональну групи в одній молекулі.

Схематично будову поверхневого шару в хімічно модифікованому матеріалі показано на рисунку 7.10. Оскільки цільові характеристики кінцевого продукту визначаються природою функціональної групи, то основні вимоги висувають саме до її вибору. Так, функціональна група ні в якому разі не повинна взаємодіяти з поверхневими групами поверхні. Функціональна і якірна групи повинні бути хімічно сумісні (ними не можуть бути, наприклад, кислота або луг).

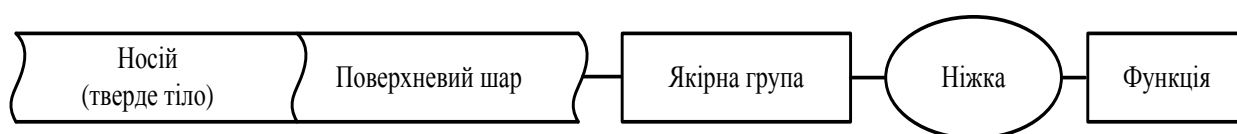


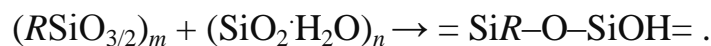
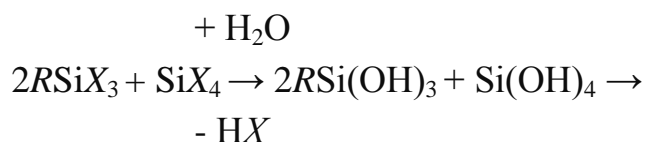
Рис. 7.10. Структура поверхні модифікованого кремнезему

Вимоги до якірної групи є більш м'якими. По-перше, валентність елемента-якоря повинна бути не менше двох, оскільки в іншому випадку він не може бути містком між поверхнею та молекулою-модифікатором. По-друге, реакція між якірною та поверхневими групами має протікати швидко та з утворенням однакових продуктів. Хімічні зв'язки, які утворюються в результаті таких реакцій, повинні бути стабільними в процесах використання та зберігання матеріалу. Важливими є і вимоги до нетоксичності та доступності реагентів. У якості елементів, які можуть утворити якірну групу, використовують достатньо широкий набір елементів: As, Sn, Si, P, S, B, C, N, O, Ge. Практично всі зазначені елементи в тому чи іншому випадку застосовуються для синтезу, однак найчастіше застосовують якірні групи SiX_n , які в найбільшій мірі відповідають переліченим вище вимогам.

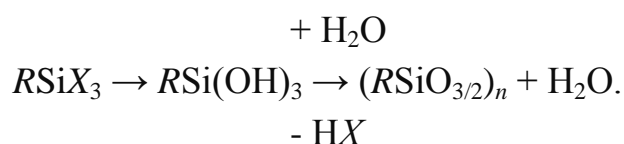
Таким чином, основним типом реагентів-модифікаторів, які застосовуються на сьогоднішній день, це кремнійорганічні сполуки із загальною формулою $R_n\text{SiX}_{4-n}$, де R – органічний радикал, який зв'язаний з якірним елементом міцним зв'язком $\text{Si}-\text{C}$, та група $(X-)$, що вивільняється в результаті реакції. Найчастіше в ці групи входять галогени (наприклад Cl), а склад якірних груп відповідає формулі SiX_3 та $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$. З точки зору механізму реакції модифікування кремнеземів

кремнійорганічними сполуками є реакціями нуклеофільного заміщення мобільної групи при атомі силіцію силанольною групою поверхні.

Іншим підходом до одержання матеріалів з регульованими в широкому діапазоні характеристиками поверхні є синтез так званих об'ємно-модифікованих кремнеземів. В цьому випадку процес формування пористої структури матеріалу суміщають з його одночасним модифікуванням. Внаслідок цього молекули модифікатора розміщуються не тільки на поверхні пор, а і в об'ємі самого матеріалу. В основі процесу лежить реакція поліконденсації органосиланів типу $R_n\text{SiX}_{4-n}$ (де $1 \leq n \leq 3$) або спільної поліконденсації з SiX_4 (де X – Hal, AlkO; R – органічний радикал, що містить необхідну каталітично чи сорбційно активну групу). Одержання таких модифікованих кремнеземів відбувається за наступною узагальненою схемою:

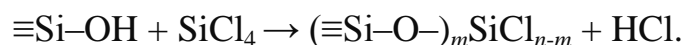


Відповідно до кількості реакційно здатних груп органосилани $R_n\text{SiX}_{4-n}$ розділяють на моно-, ди- та трифункціональні сполуки. Кожна з груп Si-X при гідролізі здатна утворювати силоксановий зв'язок і, тому, функціональність органосиланів визначається ступенем зшивки кремнекисневого каркасу. Якщо в реакційній суміші наявний лише SiX_4 , то в результаті гідролізу утворюється тільки чистий SiO_2). Навпаки, при гідролізі монофункціональних органосиланів, таких як $R_3\text{SiX}$, можуть утворюватись тільки дисилоксани і, тому, в сумішах з поліфункціональними силанами вони є реагентами, які обумовлюють розрив кремнекисневих ланцюжків. Дифункціональні силани можуть утворювати як ланцюги органосилоксанів, так і органосилоксани циклічної будови. І, нарешті, у випадку гідролізу трифункціональних органосиланів типу $R\text{SiX}_3$ формується тривимірний каркас, модифікований необхідними реакційноздатними групами. Тому тільки такі сполуки можуть бути використані для синтезу окремо:



Для одержання об'ємно-модифікованих кремнеземів найчастіше використовують двокомпонентні системи, в яких у якості структуроутворюючого компонента зазвичай беруть тетраалкоксисилан (наприклад, тетраетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), а в якості модифікуючого компонента – органосилани $R_n\text{SiX}_{4-n}$.

В ряді випадків для одержання специфічних характеристик поверхні у якості модифікуючих реагентів можуть бути використані і неорганічні сполуки. Цей метод отримав назву молекулярного нашаровування в зв'язку з тим, що в ньому відбувається послідовне нарощування моношарів структурних одиниць однакового та визначеного хімічного складу на поверхні (здебільшого неорганічного) матеріалу. Синтез ґрунтується на протіканні необоротних хімічних реакцій між функціональними групами поверхні та молекулами реагенту (модифікатору). Яскравим прикладом такого процесу є взаємодія активних гідроксильних груп поверхні кремнезему з молекулами летючих хлорсиланів:

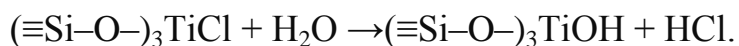


У залежності від співвідношення концентрації хлорсилану та активних центрів на поверхні кремнезему можуть приєднуватися моно-, ди- або трихлоридні групи. Трихлоридна група приєднується при низькій концентрації гідроксильних груп, утворюючи поверхневі сполуки складу $\equiv\text{Si-O-SiCl}_3$. Якщо концентрація поверхневих гідроксильних груп буде більшою, то має місце приєднання дихлоридних груп з утворенням поверхневих сполук типу $(\equiv\text{Si-O-})_2\text{SiCl}_2$.

При високій концентрації гідроксильних груп поверхні можливе утворення і сполук типу $(\equiv\text{Si-O-})_3\text{SiCl}$. Аналогічні реакції протікають також зі сполуками ряду інших елементів: трихлоридами P, Al, Fe; тетрахлоридами Ge, Sn, Ti; оксихлоридами Cr, V, тощо.

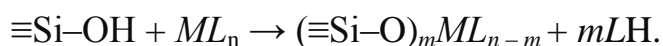
З хімічної точки зору, продуктами поверхневих реакцій кремнезему з хлоридами відповідних елементів є полісилікати оксихлоридів, що зберігають кремнекисневий каркас полікремнієвої кислоти.

При нагріванні до температури 200 °С (за наявності парів води) вони легко гідролізують з утворенням відповідних гідроксиполісилікатів. Наприклад, гідроксиполісилікат титану утворюється за наступною реакцією:

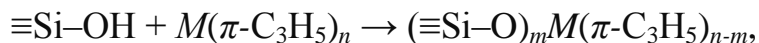


Поверхневі гідроксильні групи, які утворюються, мають таку ж реакційну здатність, як і ОН-групи чистого кремнезему. Тому можливим є й подальше проведення подібних реакцій, в тому числі з хлоридами, при цьому не обов'язково того ж елемента, який вже входить до складу гідроксиполісилікату. Це дає можливість одержувати на поверхні твердих речовин плівки, які з'єднані з активними центрами поверхні міцними хімічними зв'язками та складаються з різних за хімічною природою, мономолекулярних шарів. Поступове нарощування прищепленого шару досягається за рахунок почергового здійснення реакцій гідролізу та конденсації при послідовній обробці кремнезему парами води або хлоридів з видаленням газоподібних продуктів реакції. Молекулярне нарощування шляхом збирання на кремнеземній матриці структурних одиниць є одним з методів тонкого неорганічного синтезу твердих речовин.

Широкі перспективи відкриває модифікування поверхні силікатів металокомплексними сполуками. Такі реакції здійснюються, зазвичай, за рахунок взаємодії силанольних груп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ з лігандами, які легко гідролізують:



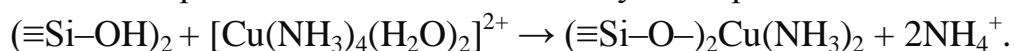
До таких лігандів відносять алкокси-, галогенід-, ацетокси-групи та органічні ліганди металоорганічних сполук (бензильні, алільні, циклопентадієнільні). Наприклад, реакція силанольних груп кремнезему з π -алільними комплексами перехідних металів відбувається за наступною реакцією:



де $m = 1, 2$; $n = 2, 3, 4$; $M = \text{Ni}, \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Rh}$.

Закріплення комплексів металів на поверхні кремнезему не обов'язково здійснюється із застосуванням кремнійорганічних сполук. Необхідною умовою іммобілізації комплексів є можливість утворення міцних зв'язків між ними та функціональними групами поверхні,

однак природа таких зв'язків може бути різною. У випадку обробки кремнезему амонійним розчином солі купруму спостерігається утворення відповідних поверхневих комплексів за наступною реакцією:



Великі можливості молекулярного дизайну поверхневого шару модифікованих неорганічних матеріалів та ймовірність хімічного закріплення практично будь-яких функціональних груп обумовлюють основні напрямки їх практичного застосування. Хімічно-модифікований кремнезем все ширше використовується як каталізатор, ненабухаючий іонообмінник, наповнювач полімерів, біоматеріал, хімічний та біосенсор тощо. За методом молекулярного нашарування можна одержувати багатозонні тверді речовини з необхідним порядком в розташуванні шарів та точністю їх товщини до одного моношару. Хімічне закріплення на поверхні кремнезему органічних лігандів є особливо перспективним, оскільки дозволяє, отримати ефективні сорбенти, які здатні до селективного вилучення із складних розчинів цільових компонентів. Широкого застосування набули хімічно модифіковані кремнеземи у якості стаціонарної фази для рідинної хроматографії високої розділювальної здатності, яка є одним із важливих методів інструментального аналізу.

Контрольні завдання та запитання

1. Назвіть основні хімічні методи регулювання структурно-механічних властивостей суспензій та пластичних мас.
2. У чому полягає суть методу кислотної активації?
3. У чому полягає суть методу коригування мінерального складу?
4. Роль ПАР в процесах структуроутворення.
5. Що є рушійною силою адсорбції ПАР на поверхні твердого тіла?
6. Вплив ПАР на величину поверхневого натягу.
7. Від чого залежить ефективність ПАР?
8. Будова молекул ПАР. Основні закономірності.
9. Класифікація ПАР за типом полярної групи.
10. Аніонні ПАР. Основні представники та їх застосування.
11. Неіонні ПАР. Основні представники та їх застосування.
12. Катіонні ПАР. Основні представники та їх застосування.

13. Амфотерні (амфолітні) ПАР та їх використання.
14. Основні закономірності молекулярної адсорбції у випадку молекул ПАР.
15. Назвіть основні сполуки для хімічного модифікування поверхні.
16. Які елементи використовують для утворення якірних груп?
17. Основні принципи синтезу об'ємно-модифікованих кремнеземів.
18. Модифікування поверхні силікатів металокомплексними сполуками.
19. Метод молекулярного нашарування.
20. Застосування хімічно модифікованих кремнеземів.



Юрій Сергійович Ліпатов

(1927 – 2007)

Ю. С. Ліпатов народився 10 липня 1927 р. в м. Івано-Вознесенську (РФ). Закінчив технологічний факультет МНІ ім. І.М. Губкіна за спеціальністю «технологія нафти та газу».

Свою наукову роботу розпочинав у Фізико-хімічному інституті імені Л. Я. Карпова у 1951 році. У 1959 – 1964 роках працював в Інституті загальної і неорганічної хімії АН Білорусі. Пізніше працював в Інституті хімії високомолекулярних сполук АН України, а впродовж 1965 – 1985 рр. був директором цієї установи. Пізніше керував відділом фізикохімії полімерів.

Ю. С. Ліпатов зробив значний внесок у розвиток хімії високомолекулярних сполук, вивчення міжфазових явищ багатокомпонентних систем полімерів а також їх структури та властивостей.

Наукові дослідження Ю. С. Ліпатова дали змогу розробити та широко впровадити багато типів важливих та необхідних полімерних матеріалів таких як клейові композиції, наповнені й армовані захисні полімерні покриття, термостійкі в'язучі та багато інших.

РОЗДІЛ 8. ФІЗИЧНІ МЕТОДИ РЕГУЛЮВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИСПЕРСНИХ СТРУКТУР

8.1 Ультразвукова обробка та механохімічна активація

Важливим методом, що дозволяє регулювати структурно-механічні властивості дисперсних систем в достатньо широких межах є їх ультразвукова обробка. Цей метод наразі широко застосовується в різних галузях: хімічній, текстильній, харчовій та легкій промисловості, органічному синтезі, фармації, будівельній індустрії та інших. Джерелом ультразвукових коливань можуть бути різні типи генераторів з магнітострикційними випромінювачами, що генерують коливання в кілогерцовому діапазоні частот. В глинистих суспензіях ультразвукові коливання обумовлюють диспергацію агрегатів частинок на окремі структурні пакети без їх руйнування, що призводить до збільшення кількості коагуляційних контактів в системі і зміни її реологічних властивостей. Вплив ультразвукової обробки на структурно-механічні властивості дисперсій деяких глин показаний в таблиці 8.1 (за М.М. Круглицьким).

Таблиця 8.1. Вплив ультразвукових коливань на структурно-механічні константи та характеристики суспензій глин

Глина	Концентрація суспензії, %	Тривалість обробки, хв.	$E_1 \cdot 10^{-3}$, дин·см ⁻²	$E_2 \cdot 10^{-3}$, дин·см ⁻²	P_{K1} , дин·см ⁻²	$\eta_{Ш6} \cdot 10^{-5}$, пз	λ	$\frac{P_{K1} \cdot 10^6}{\eta_{Ш6}}$, с ⁻¹	Θ_1 , с
Часовоярська	24,2	0	13,5	8	55	25	0,63	22	498
	10	4,5–6	3,2	8,5	8	33,3	0,27	2,4	1435
Черкаська	10	0	16	48	160	160	0,25	10	1325
Палигорськіт-монтморилонітова	10	3	8,8	20	32	141	0,31	2,27	2310

Структурно-механічні властивості дисперсних систем можуть різко змінюватись після їх механічної обробки. Остання не зводиться тільки до механічного руйнування структури вихідного матеріалу і зменшення розміру частинок, а і супроводжується протіканням різних за природою хімічних реакцій, що відбуваються в місцях розриву хімічних зв'язків. Тому вивчення процесів диспергування неорганічних і органічних речовин є сферою інтересів порівняно молодій області фізичної хімії – механохімії (в світовій літературі для цієї області хімії також загальноприйнятою є назва – трибохімія).

За найбільш широким визначенням механохімія вивчає взаємозв'язки між прикладеною механічною роботою і перетворенням речовини. В фізичній хімії окремі її розділи виникали у відповідності до того виду енергії, котрий потрібен для здійснення хімічних реакцій: це термохімія, електрохімія, фото- і радіаційна хімія, магнетохімія. Ще на початку ХХ сторіччя В. Оствальд відмічав необхідність виділити як окрему область хімії і механохімію, що має вивчати вплив механічної енергії на хімічні реакції. Однак в зв'язку зі складністю та багатогранністю процесів, що супроводжують процеси руйнування речовини, тільки в останні десятиріччя, після розвитку тонких експериментальних методів, вдалося досягти значного прогресу в цій галузі.

Процеси подрібнення вихідної сировини є одними з основних і найбільш енергоємних технологічних процесів в технологіях переробки рудної і нерудної сировини, технології неорганічних речовин, керамічній технології. В виробничій і лабораторній практиці наразі використовуються різні за принципом дії помольні агрегати. Це барабанні кульові млини, вібромлини, дезінтегратори, струминні млини, центробіжно-планетарні млини. Вони суттєво відрізняються за своєю енергонапруженістю, тобто за кількістю енергії, що може бути підведена до одиниці матеріалу в одиницю часу.

Найбільш розповсюдженою моделлю, що узагальнює основні процеси, що відбуваються при диспергуванні речовини, є так звана «магма – плазма» модель. В основних рисах вона зводиться до наступного. При зіткненні тіл, що мелють в млині, частинки речовини, що потрапляють в зону контакту між ними, акумулюють «згустки енергії» і зазнають

субмікроскопічну деформацію. При цьому, на дуже короткий час генерується збуджений стан та послаблюється та руйнується структура речовини, що пов'язано з викидом з неї атомів та електронів, а також збудженням фононів. Основні атомні, мікроскопічні і макроскопічні фізичні процеси, що мають місце при механічній активації і взаємодії твердих тіл наведено нижче:

- емісія фотонів;
- емісія електронів;
- статична електризація;
- електростатичні розряди;
- зміни електропровідності;
- емісія компонентів ґратки;
- порушення коливань ґратки;
- утворення та міграція ґраткових і електронних дефектів;
- локальний розігрів у твердій фазі;
- утворення свіжої поверхні;
- збільшення поверхні;
- утворення тріщин;
- стирання матеріалу;
- масоперенос між твердими тілами;
- аморфізація;
- включення домішок;
- пластична деформація.

Дослідження зони удару показують, що в місцях контакту утворюється чітко виражена розупорядкована структура. Дислокації з зони удару мігрують в середину твердого тіла і обумовлюють формування поза зоною первинного руйнування структури ділянки так званого вторинного збудження, що представляють собою менш порушені області. Схематично «магма – плазма» модель представлена на рисунку 8.1.

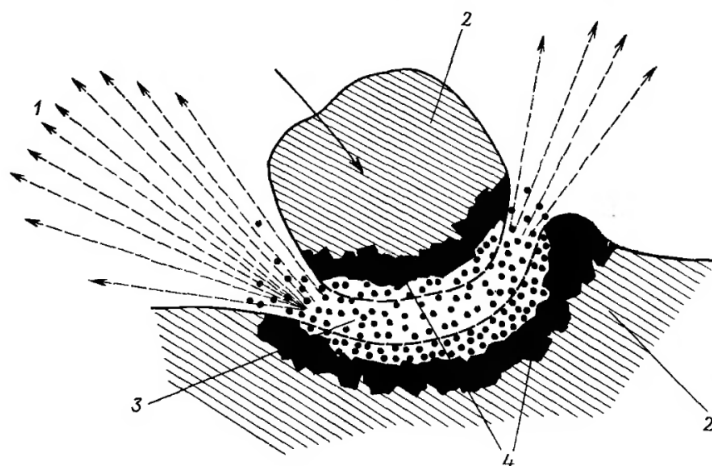


Рис. 8.1. Модель «магма – плазми», яка описує процеси при ударі частинки об тверду поверхню. 1 – екзоemisія, 2 – невикривлена структура, 3 – плазма, 4 – розупорядкована структура

Площа локальних областей розігріву становить в середньому приблизно 10^{-2} см², а величина температурного стрибка в точці розігріву може досягати 800 – 1000 °С і вище. Тривалість збудженого стану речовини під час механічного впливу, а також тривалість процесів релаксації, є різною для різних його видів (таблиця 8.2).

Важлива роль в механохімічних процесах належить середовищу, в якому проводиться диспергування. Згідно правилу Ребіндера, зниження міцності матеріалу в поверхнево-активних середовищах обумовлено зменшенням необхідної для зростання поверхні твердого тіла роботи внаслідок адсорбції ПАР і зниженням вільної поверхневої енергії. Особливу увагу слід приділити впливу на процеси диспергування малих кількостей води, що знаходиться на поверхні в адсорбованому стані чи знаходиться в газовій фазі.

Аморфні шари на поверхні частинок зберігаються після помелу і їх товщина залежить від природи речовини, а також інтенсивності та тривалості процесу. Існує два підходи до оцінки впливу попередньої механічної обробки на реакційну здатність твердих тіл. Згідно першого, який можна назвати термодинамічним, враховується загальне збільшення вільної енергії твердої речовини внаслідок збільшення як ентальпійного, так і ентропійного членів в ході механічного впливу.

Таблиця 8.2. Тривалість релаксації різних збуджених станів в твердих речовинах, підданих механічній обробці

Процес збудження	Тривалість релаксації, с
Процес удару	10^{-6} (час удару за Герцем)
Трибоплазма	$<10^{-7}$
Газовий розряд	$\sim 10^{-7}$
"Гарячі точки"	$10^{-3} - 10^{-4}$
Електризація	$10^2 - 10^5$
Екзоелектронна емісія	$10^{-6} - 10^5$
Триболюмінесценція	$10^{-7} - 10^3$ (флуоресценція)
Дефекти ґратки (наприклад V_k центри в LiF при різних температурах)	$10^{-7} - 10^6$
Рух дислокацій	$< 10^5$ см/с
ґраткові коливання	$10^{-9} - 10^{-10}$ при 0 К
Виникнення тріщин	$10 - 10^3$ (швидкість руйнування)
Виникнення свіжої поверхні	1 – 100 при $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па, $< 10^{-6}$ при 10^5 Па
Час життя збуджених метастабільних станів	10^{-3} 10^{-2}

Для характеристики зміни вільної енергії зручно користуватися поняттям активності ΔA :

$$\Delta A = \Delta G_T - \Delta G_0. \quad (8.1)$$

Зі зміною вільної енергії активованих твердих тіл, відповідно, змінюються і константи рівноваги для всіх хімічних реакцій, в яких вони беруть участь, відповідно рівнянню $\Delta G_T = -RT \ln K_0$. Збільшення активності твердих тіл внаслідок механічного впливу завжди приводить до збільшення відхилення від рівноваги як для ендотермічних, так і для екзотермічних реакцій і, тому, до збільшення їх швидкості.

Згідно іншого підходу, який можна назвати мікроскопічним, розглядаються зв'язки між властивостями окремих видів дефектів, що виникли в твердому тілі внаслідок механічної обробки, і особливостями механізму наступних реакцій в твердій фазі. Такий підхід вимагає детального аналізу всіх видів дефектів, що виникають внаслідок механічного впливу. Основні види дефектів можна поділити на три основних типи, це: нова поверхня; напруження зсуву в кристалічній структурі та її викривлення типу дислокацій; тверді продукти різноманітних механохімічних реакцій.

Підвищення запасу вільної енергії Гібса внаслідок механічної обробки зручно визначати за допомогою калориметричних досліджень теплоти розчинення або за методом диференційного термічного аналізу. Для визначення теплоти розчинення може бути використана стандартна апаратура, а різниця між теплотами розчинення активованого і неактивованого зразків може бути використана як характеристика ступеня активації. При використанні методу ДТА визначення надлишковою енергії Гібса зводиться до порівняння площ піків на кривих ДТА, що відповідають випалу дефектів, які утворилися в твердому тілі внаслідок механічного впливу. Для речовин, що містять в своїй структурі гідроксильні групи, мірою активації може слугувати зменшення площі відповідних ендоефектів на термограмах.

При другому підході до вивчення механічно активованих матеріалів метою дослідників є визначення природи дефектів, що утворилися в процесі обробки, і, якщо це можливо, концентрації кожного з них. Для цих досліджень використовуються різноманітні фізичні та фізико-хімічні методи. Нижче ми розглянемо найбільш важливі та розповсюджені з них.

Одним з методів вивчення порушень в структурі кристалів є визначення величин розширення ліній рентгенівської дифракції. В якості первинних експериментальних даних використовують інтегральну інтенсивність і напівширину рентгенівських ліній на дифрактограмах. Перша з цих величин характеризує відношення інтегральної площі піка до його максимальної інтенсивності. Друга – ширину рентгенівської лінії в місці, що відповідає половині її максимальної інтенсивності. В деяких випадках, коли структура речовини, що досліджується, є достатньо складною (наприклад, у випадку механічної обробки каолінітових мінералів), вимірювання розширення рентгенівської лінії може бути використано як характеристика ступеня дефектності структури. Рентгенівські методи можуть бути успішно використані і при оцінці кількості аморфізованого матеріалу в кристалічному тілі, яка може бути визначена за величиною ступеня кристалічності обробленої речовини:

$$K = \frac{U_0}{I_0} \cdot \frac{I_x}{U_x} \cdot 100, \quad (8.2)$$

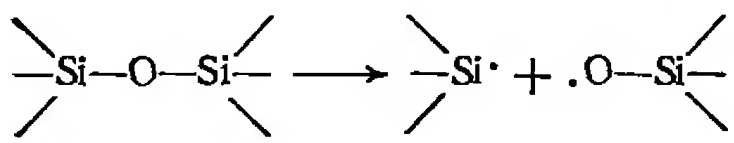
де K – ступінь кристалічності, %; I_x і I_0 – інтенсивність рефлексів обробленої і необробленої проб відповідно; U_x і U_0 – величини базових ліній обробленої і необробленої проб відповідно.

В деяких випадках інформативним при оцінці наслідків механічної обробки є застосування інфрачервоної спектроскопії, що може характеризувати зміни в найближчому оточенні атомів в структурі активованих речовин. Так, для силікатних мінералів можливо відслідкувати зміни в будові структурних алюмокремнекисневих поліедрів при механічному впливі.

Методи радіоспектроскопії (ядерний магнітний і електронний парамагнітний резонанс) можуть також бути використані для ідентифікації кінцевих продуктів, що утворюються при механохімічних процесах на поверхні і в об'ємі твердої фази.

Накопичена при механічній обробці твердих тіл енергія може бути причиною протікання різноманітних хімічних реакцій в приповерхневому шарі. На твердій свіжоутвореній поверхні можуть залишатися місця з надлишковою хімічною енергією, що зберігається достатньо тривалий час: розірвані хімічні зв'язки, заряджені ділянки та ін. Перегрупування хімічних зв'язків та інші процеси «хімічної» релаксації є значно тривалішими, ніж процеси релаксації теплового збудження.

Класичним і найбільш вивченим об'єктом для визначення механізму механохімічних процесів є кварц. В процесах подрібнення кварцу при розриві Si–O–Si зв'язків, внаслідок прояву в останніх поруч з іонною та ковалентною складовою, робить ймовірним їх розрив як по гемолітичному, так і по гетеролітичному механізмам з утворенням радикалів двох типів:



В результаті на поверхні кварцу в вакуумі може стабілізуватись до $6 \cdot 10^{16} \text{ м}^2$ вільних радикалів будова і реакційна здатність яких були

всесібно досліджені з використанням різних фізичних і фізико-хімічних методів.

За ступенем структурної впорядкованості в частинках диспергованого кварцу можна виділити три зони: зона структурних змін кремнекисневих тетраедрів, зона часткового порушення кільцевої конфігурації та аморфна зона за межами окремих тетраедрів (рисунок 6.5).

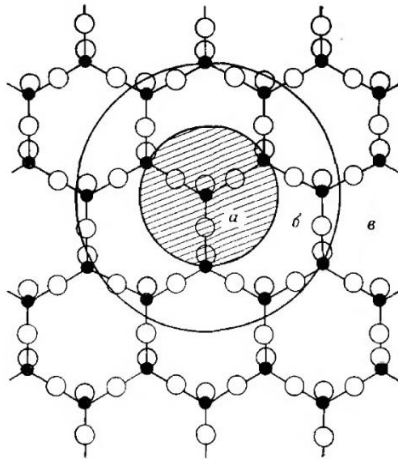


Рис. 8.2. Модель деструкції кварцу при механічній обробці: *а* – область невеликих змін тетраедричного структурного елемента SiO_4 (менше ніж 0,3 нм); *б* – область часткового порушення кільцевої конфігурації (менше ніж 0,65 нм); *в* – аморфна область за межами тетраедру SiO_4 (> 0,65 нм)

Товщина аморфного шару в кварцевих зернах, залежно від умов механічного впливу, складає в межах від 2 до 150 нм, але найчастіше становить 20-30 нм. Наявність аморфної складової в частинках подрібненого кварцу робить його схожим за хімічною поведінкою до зразків аморфного кремнезему (підвищена розчинність та швидкість спікання, зміна температур фазових перетворень, тощо), при цьому реакційна здатність активованих зразків зростає по мірі збільшення товщини аморфного шару.

Основні складові глинистої сировини – глинисті мінерали, мають шарувату структуру, що є значно менш стійкою, ніж структура мінералів інших типів. Структурні зміни в глинистій сировині відбуваються в умовах значно менш енергонапруженого диспергування, ніж для більш твердих матеріалів. Тому механохімічна активація систем, що містять глинисту складову, дозволяє змінювати їх реакційну здатність і

структурно-механічні властивості в достатньо широких межах. Так, дані термічного аналізу свідчать, що навіть нетривале диспергування шаруватих силікатів у центробіжно-планетарному млині призводить до зниження температури видалення структурних гідроксильних груп на 100 °С і навіть більше. Комплексні спектроскопічні дослідження показують, що енергонапружене диспергування обумовлює, перш за все, руйнування октаедричних сіток в структурі глинистих мінералів з алюмокремнекисневим пакетом 1:1 та 2:1 – каолініту та монтморилоніту. При цьому можливе навіть зменшення координаційних чисел в структурних октаедрах AlO_6 з утворенням викривлених полієдрів AlO_5 .

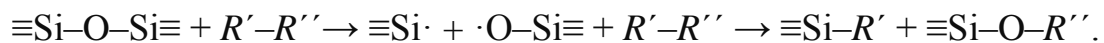
Тісно пов'язаний з механічними змінами структури і розвиток контактних взаємодій в силікатних дисперсіях при їх термічній обробці. Механічна активація значно підвищує швидкість процесів спікання вихідної мінеральної сировини.

Одним із найбільш яскравих прикладів впливу інтенсивності механічної обробки на реакційну здатність шаруватих силікатів є суттєве підвищення швидкості їх взаємодії з мінеральними кислотами та лугами. Як відомо, дефіцит високоякісних бокситів для одержання алюмінію робить доцільним розгляд глин в якості перспективного замітника традиційної сировини. Однак кислотна обробка каолінових глин не дозволяє досягти високих ступенів вскриття і тому для інтенсифікації процесу використовуються підвищені температури (до 600 °С) і тиски, а також активуючий випал сировини (500 – 800 °С). Тому застосування попередньої механічної активації силікатної сировини, що дозволяє забезпечити практично повне видалення алюмінію в розчин (не менше 95 %), є доцільним. Також перспективним є і застосування механічної активації для інтенсифікації процесів вскриття інших шаруватих силікатів – лепідоліту, хлориту та ін.

Особливо перспективним напрямком досліджень є механохімічне модифікування поверхні органічними речовинами при якому можливе утворення хімічних зв'язків Si–O–C і Si–C між атомами поверхневого шару і органічними молекулами. Такі композити застосовуються

як ефективні наповнювачі полімерних середовищ, які широко використовуються в сучасних технологічних процесах.

Високореакційноздатні групи з ненасиченими валентностями, що виникають при розриві зв'язків Si–O, легко реагують з водою, а також з багатьма органічними речовинами (метилхлоридом, аліфатичними та ароматичними спиртами та ін.) з утворенням поверхневих сполук. При механохімічній обробці можливим є і прищеплення до поверхні мономерів (етилен, хлорвініл, стирол) з їх наступною полімеризацією. Також полімери (полівінілхлорид) $R'-R''$ можуть бути прищеплені до поверхні з розривом полімерного ланцюжка за наступною реакцією:



Контрольні завдання та запитання

1. Як ультразвукова обробка впливає на дисперсні системи?
2. Назвіть основні методи регулювання структурно-механічних властивостей суспензій (шлікерів) та пластичних мас у керамічній технології.
3. За рахунок чого збільшуються основні структурно-механічні характеристики суспензій глинистих мінералів після ультразвукової обробки?
4. Які процеси лежать в основі механохімічної активації?
5. Що вивчає механохімія?
6. Що означає поняття енергонапруженості?
7. Поясніть модель «магма – плазма».
8. Назвіть основні фізичні процеси при трибомеханічній обробці.
9. Яка роль ефекту Ребіндера при механохімічній активації?
10. Як механохімічна активація впливає на реакційну здатність?
11. Наведіть рівняння активності. До чого приводить збільшення активності твердих тіл?
12. Назвіть основні види дефектів в мікроскопічному підході розгляду механохімічних процесів.
13. Якими фізико-хімічними методами аналізу зручно визначати зміну вільної енергії Гібса.

14. Який метод рентгенівської дифракції використовують для визначення ступеню кристалічності?
15. Які зони виділяють за ступенем структурної впорядкованості в частинках диспергованого кварцу?
16. Які перетворення відбуваються у структурі глинистих мінералів при механохімічній обробці?
17. Як механічна активація впливає на швидкість процесів спікання?
18. Вплив механохімічної активації на процеси вилугування та розчинення.
19. Як ультразвукова обробка впливає на дисперсність?
20. Вплив механохімічної обробки на реологічні властивості дисперсних систем.



Федір Данилович Овчаренко
(1913 – 1996)

Радянський вчений, фахівець в області колоїдної хімії, академік. Член НАН України та Нью-Йоркської академії наук, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки. Народився 8 лютого 1913 року на хуторі Василівщина (нині Білопільського району Сумської області України). У 1934 році закінчив Глухівський педагогічний інститут та працював там асистентом на кафедрі загальної хімії (1934 – 1936 рр.). У 1948 р. захистив кандидатську дисертацію та отримав звання доцента. Став завідувачем кафедри неорганічної та аналітичної хімії. У лютому 1949 року перейшов в Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР. Захистив докторську дисертацію: «Гідрофільність глин і глинистих мінералів» під керівництвом А. В. Думанського (1955 р.). У 1967 році створив та очолив Інститут колоїдної хімії та хімії води АН УРСР, а у 1983 р. створив відділ природних дисперсних систем. На його базі в 1991 році створив Інститут біоколоїдної хімії АН СРСР.

Наукові інтереси Ф. Д. Овчаренка були спрямовані на дослідження фізико-хімічної механіки водних та неводних дисперсій мінералів, проблеми ліофільно-твердих дисперсних тіл. Овчаренко встановив механізм взаємодії дисперсних мінералів з різними дисперсійними середовищами та визначив товщини сольватних шарів. Розробив принципи отримання нових дисперсних матеріалів (адсорбентів, структуроутворювачів та наповнювачів) і колоїдних систем. Встановив роль гідрофільності в процесах структуроутворення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

Основна

1. Физическая химия силикатов / [Пащенко А. А., Мясников А. А., Е. А. Мясникова и др.] ; под ред. А. А. Пащенко. – Москва : Высшая школа, 1986. – 368 с. – ISBN –.
2. Горшков Владимир Сергеевич. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – Москва : Высшая школа, 1981. – 335 с. – ISBN 5-06-001389-8.
3. Шабанова Надежда Антоновна. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – Москва : Академкнига, 2006. – 309 с. – ISBN 5-94628-240-9.
4. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: [навч. посіб.] / Б. Ю. Корнілович, О. Р. Андрієвська, М. М. Племянников, Л. М. Спасьонова. – Київ : Освіта України, 2013. – 178 с. – ISBN 978-966-97264-9-0.
5. Неорганическое материаловедение : энциклопед. изд. : в 2-х т. Т. 1. : Основы науки о материалах / [под. ред. Г. Г. Гнесина и В. В. Скорохода]. – Киев : НАН Украины, Ин-т проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, 2008. – 1152 с. – ISBN 978-966-00-0664-5.
6. Shchukin Evgeny Dmitrievich. Physical-chemical mechanics of disperse systems and materials. / E. Shchukin, A. Zelenev. – London : CRC Press, 2016. – 375 p. – ISBN 9780429099458.

Додаткова література до окремих глав

До розділу 1

1. Круглицкий Николай Николаевич. Основы физико-химической механики / Н. Н. Круглицкий. – Киев : Вища школа, 1975. – 258 с. – ISBN –.
2. Шрамм Гебхард. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм. – Москва : Колос-С, 2003. – 312 с. – ISBN 5-9532-0234-2.

До розділу 2

1. Колоїдна хімія: [підруч.] / М. О. Мchedлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь. – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2010. – 500 с. – ISBN 978-966-623-686-2.
2. Фридрихсберг Дмитрий Александрович. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Ленинград : Химия, 1984. – 368 с. – ISBN –.
3. Щукин Евгений Дмитриевич. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – Москва : Высш. школа, 2004. – 445 с. – ISBN 5-06-004100-X.

До розділу 3

1. Эрлих Генрих. Малые объекты – большие идеи. Широкий взгляд на нанотехнологии / Г. Эрлих. – Москва : Бином, 2013. – 254 с. – ISBN 978-5-9963-2282-4.
2. Коллоидно-химические основы нанонауки / [под. ред. А. П. Шпака, З. Р. Ульберг]. – Киев : Академперіодика, 2005. – 466 с. – ISBN 966-360-031-4.
3. Merhari Lhadi. Hybrid nanocomposites for nanotechnology. Electronic, optical, magnetic and biomedical applications / L. Merhari. – New York : Springer, 2009. – 847 p. – ISBN 978-0-387-30428-1.

До розділу 4

1. Айлер Ральф. Химия кремнезема : монография. В 2-х т. / Р. Айлер. – Москва : Мир, 1982. – 1128 с. – ISBN –.
2. Тарасевич Юрий Иванович. Поверхностные явления на дисперсных материалах / Ю. И. Тарасевич. – Киев : Наукова думка, 2011. – 390 с. – ISBN 978-966-00-1137-3.
3. Химия поверхности кремнезема / [под ред. А. А. Чуйко]. – Киев : УкрИНТЭИ, 2001. – Ч.1. – 736 с. – ISBN 966-7505-08-1.

До розділу 5

1. Каолины Украины : справочник / [под ред. Ф. Д. Овчаренко]. – Киев : Наук. думка, 1982. – 367 с. – ISBN –.

2. Либау Фридрих. Структурная химия силикатов / Ф. Либау. – Москва : Мир, 1988. – 412 с. – ISBN 5-03-000258-8.
3. Минералогическая энциклопедия / [под ред. К. Фрея]. – Ленинград : Недра, 1985. – 512 с. – ISBN –.

До розділу 6

1. Hench Larry. Science of ceramic chemical processing / L. Hench. – New York : Wiley, 1986. – 594 p. – ISBN 9780471826453.
2. Boch Philippe. Ceramic materials: processes, properties and applications / P. Boch. – Chippenham : Antony Rowe Ltd, 2006. – 573 p. – ISBN 9781905209231.

До розділу 7

1. Сумм Борис Давидович. Основы коллоидной химии / Б. Д. Сумм. – Москва : Академия, 2009. – 240 с. – ISBN 978-5-7695-6596-0.
2. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах : пер. с англ. / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – Москва : Бинум, 2013. – 528 с. – ISBN 978-5-9963-1339-6.
3. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / [под ред. Г. В. Лисичкина]. – Москва : Химия, 1986. – 248 с. – ISBN –.
4. Kickelbick Guido. Hybrid materials. Synthesis, characterization, and applications / G. Kickelbick. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – 498 p. – ISBN 978-3-527-31299-3.

До розділу 8

1. Хайнике Герхард. Трибохимия / Г. Хайнике; Пер. с англ. М. Г. Гольдфельда. – Москва : Мир, 1987. – 584 с. – ISBN –.
2. Аввакумов Евгений Григорьевич. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 304 с. – ISBN –.
3. Молчанов Владимир Иннокентьевич. Активация минералов при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. – Москва : Недра, 1988. – 208 с. – ISBN 5-247-00020-X.

Предметний покажчик

- А**
адсорбція, 72, 102
– селективна, 54
- Б**
бурові розчини, 39
- В**
в'язкість, 11, 13, 16, 17, 18, 22, 41,
43, 48, 49, 63, 73, 83, 84, 85, 86, 91,
93
– ньютонівська, 48
вермікуліт, 74
волога
– адсорбційно зв'язана, 73
– капілярно зв'язана, 72
– механічно зв'язана, 72
- Г**
гідротермальна обробка, 91
гідрофільність, 43, 71, 104
гідрофільно-гідрофобний баланс,
105
гідрофільно-ліпофільний баланс,
104
гідрофобність, 43
групи
– гідроксильні, 53, 64
– функціональні, 52
- Д**
Деформація, 12, 25, 29, 32
Дилатансія, 42
диспергатор, 61
дисперсні системи
– вільнодисперсна, 44, 59, 72, 85,
93, 105
- Е**
еластичність, 86
енергонапруженість, 122
ефект Ребіндера, 66
- Є**
ємність катіонного обміну, 61, 76
- З**
закон Паскаля, 13
- І**
ізоелектрична точка, 53
ізоморфні заміщення, 56
іонний обмін, 55
- К**
каолін, 105
каолініт, 74, 92
капілярне підняття, 19
капілярний тиск, 20
кварц, 54, 121, 122
кислотна активація, 96
кислотність, 55
коагуляційні структури, 41
контакти
– коагуляційні, 39
– конденсаційні, 39
– кристалізаційні, 39
конусний пластометр, 36
кремнійорганічні сполуки, 108
кут змочування, 106
- Л**
ліотропний ряд, 61

М

механохімія, 116, 124
міцність контакту, 70
модель
– магма-плазма, 116
– Бінгама, 32
– в'язкої поведінки, 25
– Кельвіна-Фойгта, 30
– Максвелла, 28
– пластичної поведінки, 26
– пружної поведінки, 24
модифікування поверхні, 107
монтморилоніт, 74, 92

Н

напруження зсуву, 27, 32, 49, 84, 87, 93
– граничне, 86

О

обмінні катіони, 56, 57, 64
орієнтаційний ефект, 18

П

палигорськіт, 74, 76, 91, 92
ПАР
– амфотерні, 101
– аніонні, 99
– катіонні, 100
– неіонні, 100
період релаксації, 7, 13, 30
подвійний електричний шар, 52
потенціал
– електрохімічний, 52
потенціалвизначаючі іони, 58
прилад
– Вейлера-Ребіндера, 34
– Толстого, 35
протиіони, 58

Р

рівняння
– Бернуллі, 14, 15, 22
– Ейнштейна, 17
– Нернста, 53
– нерозривності, 14, 22
– Ньютона, 16
розклинюючий тиск, 73
розподіл Больцмана, 16
ротаційний віскозиметр, 34

С

силанольні групи, 106
силікагель, 44
силікат натрію, 62
стала Гамакера, 46
старіння суспензій, 63
структуроутворення, 2, 9, 10, 18, 21, 39, 40, 43, 45, 49, 53, 57, 73, 91, 98, 126
ступінь кристалічності, 75, 79, 121

Т

теорія
– ДЛФО, 46, 47
– Ленгмюра, 104
теплота
– адсорбції, 73
– змочування, 76
тиксотропія, 41, 42
трибохімія, 116

У

ультразвукова обробка, 96, 115

Ф

формула
– Джурена, 19
– Лапласа, 19

Х

хемосорбція, 106
хімія поверхні, 52, 56

Ч

числа Рейнольдса, 17

Ш

шлікерне лиття, 81
шлікер, 28, 63, 64, 89, 96, 124

Відомості про авторів

Корнілович Борис Юрійович – член-кореспондент Національної академії наук України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
роб. тел.: (044)204-98-81

Пилипенко Ігор Володимирович – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
роб. тел.: (044)204-97-78

Ковальчук Ірина Андріївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»
роб. тел.: (044)204-97-78