

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 532.135:541.18

БЕДИК

Наталья Александровна

**СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕРМОУСТОЙЧИВЫХ ЭЛЕКТРОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ
НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ХРОМА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия

Минск – 2011

Работа выполнена:

- в лаборатории реофизики и макрокинетики Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси»
- на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии УО «Белорусский государственный технологический университет»

Научные руководители: **Коробко Евгения Викторовна**, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией реофизики и макрокинетики Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси

Ещенко Людмила Семеновна, доктор технических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии УО «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Можейко Фома Фомич**, доктор химических наук, чл.-корр. НАН Беларуси, профессор, главный научный сотрудник отдела минеральных удобрений ИОНХ НАН Беларуси

Гриншпан Дмитрий Давидович, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «12» января 2012 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при Государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9; E-mail: secretar@igic.bas-net.by; тел./факс +375 (17) 332 16 40. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Автореферат разослан « ____ » декабря 2011 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций,
кандидат химических наук



Г.В. Бондарева

ВВЕДЕНИЕ

Электрореологические суспензии (ЭРС) представляют собой материалы, обратимое изменение реологических свойств которых под воздействием электрических и механических полей позволяет легко управлять их состоянием от жидкого до квазитвердого, а саму суспензию использовать как преобразователь электрической энергии в механическую в различных современных устройствах и технологиях. Особенности механического (реологического) поведения ЭРС в основном определяются характеристиками дисперсной фазы, в качестве которой используют высокодисперсные безводные и водосодержащие химические соединения различного состава. Широкое распространение в качестве наполнителей получили водосодержащие неорганические соединения, применение которых позволяет достичь увеличения реологических показателей - предела текучести и эффективной вязкости суспензий - на несколько порядков. Достижению высокого электрореологического эффекта (ЭР-эффекта) в таких суспензиях способствует вода, входящая в состав наполнителей и являющаяся активатором поляризационных процессов на межфазной поверхности. Значимый вклад в развитие электрореологии внесли американские (Класс, Мартинек) и китайские (Хао, Лу) ученые. В Беларуси обширные экспериментальные исследования выполнены под руководством Шульмана и Макатуна. При этом отмечено, что для многих водосодержащих наполнителей характерно проявление ЭР-эффекта в довольно узком температурном диапазоне (20-70 °С) вследствие десорбции слабо связанной воды, что ограничивает их практическое применение в теплообменниках и динамических устройствах (демпферах, муфтах), разогревающихся в процессе эксплуатации. В связи с этим создание ЭРС с расширенным температурным диапазоном использования на основе водосодержащих электроактивных (ЭР-активных) наполнителей является актуальной задачей. С этой точки зрения интерес представляют гидратированные оксиды поливалентных металлов, в частности, алюминия и хрома, характеризующиеся высокой дисперсностью, полиморфизмом и разнообразием форм связи воды, удерживаемой в объеме и на поверхности до относительно высоких температур. В то же время исследования ЭР-активности гидратированных оксидов металлов в суспензиях крайне ограничены. В этой связи изучение комплекса электрореологических и диэлектрических свойств электрочувствительных суспензий с учетом химического, фазового состава дисперсной фазы на основе гидратированных оксидов алюминия, хрома, количества и состояния в них молекул воды имеет важное научное и практическое значение для разработки термически устойчивых наполнителей и создания на их основе новых интеллектуальных материалов, используемых в современных электроуправляемых устройствах и технологиях.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнена в рамках следующих государственных программ научных исследований: ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» (2006–2010 гг.); грант БРФФИ № X08M-132 (2008-2010 гг.); х/д 44 «Разработать управляемую систему вторичного подрессорирования элементов большегрузных машин (тягачей) специального назначения» (2006-2008 гг.); ГНТП «Новые материалы и технологии», задания 1.53, 1.67 (2001-2005 гг.).

Цель и задачи исследования. Цель работы – установить основные закономерности электроструктурирования в диэлектрических суспензиях на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома и разработать составы электроактивных термоустойчивых наполнителей суспензий для электроуправляемых устройств.

В соответствии с целью исследования поставлены следующие *задачи*:

- Установить влияние коллоидно-химических, фазовых превращений при гетерогенном, гомогенном осаждении и старении в системах соль алюминия (хрома) – основание – вода на химический, фазовый состав образующихся осадков и содержание в них воды.
- Исследовать процесс термического обезвоживания высокодисперсных гидратированных продуктов синтеза в зависимости от их состава и определить интервалы температур, в которых происходит отщепление различных типов воды: адсорбированной, межслоевой, химически связанной в виде ОН-групп, координированных ионом металла.
- Установить особенности и условия процесса получения дисперсной фазы на основе гидратированных оксидов алюминия, хрома для электрочувствительных суспензий, работоспособных в широком температурном интервале эксплуатации.
- Исследовать структурно-реологические и диэлектрические свойства модельных электрочувствительных суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома и установить зависимость их ЭР-активности от количества и типа содержащихся в наполнителях протонодонорных групп
- Определить влияние температуры на электроструктурообразующие характеристики наполнителей и оптимизировать их состав по температурному диапазону использования.
- Оценить эффективность использования электроактивных наполнителей ЭРС на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома для различных электрореологических технологий и устройств (фиксирующих, гидравлических, демпфирующих).

Объектом исследования являются модельные электрореологические суспензии на основе водосодержащей дисперсной фазы в виде высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома.

Предметом исследования является установление зависимости структурно-реологических свойств электрочувствительных суспензий от химического, фазового состава наполнителей в виде высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия, хрома и состояния в них молекул H_2O (формы, места локализации, типа и силы связи).

Основные положения, выносимые на защиту

- Совокупность реологических и диэлектрических свойств суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома, позволившая установить корреляцию между их химическим, фазовым составом, состоянием молекул воды (их формой, местом локализации, типом и силой связи) и относительным напряжением сдвига ($\tau_E/\tau_{E=0}$) суспензий в электрическом поле, достигающим увеличения в 350 раз.
- Установление определяющей роли неструктурных молекул H_2O в электроструктурировании суспензий в расширенном температурном интервале 20-120 °С за счет миграции протонов по линии Н-связи, образующейся между

кислородом молекул H_2O и OH -группами первой координационной сферы катиона и между молекулами H_2O в сплошных адсорбционных слоях гидратной воды на поверхности частиц.

- Экспериментально обоснованный состав дисперсной фазы на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома в виде псевдобемита $AlOOH$, содержащего 0,15-0,80 моль гидратной H_2O , $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, где $n = 3,25-4,40$, получаемых химическим осаждением при pH 9,2-9,5 с последующим старением при $100\text{ }^\circ\text{C}$, сушкой и термообработкой в интервале $100-200\text{ }^\circ\text{C}$ с целью создания на их основе термостойчивых электрочувствительных суспензий, используемых в качестве рабочих сред в электроуправляемых устройствах и технологиях.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач исследования, анализе научной и патентной литературы, получении опытных образцов и изучении их свойств, обработке экспериментальных данных и обобщении результатов исследования, выявлении основных закономерностей влияния содержания и состояния неструктурной воды, входящей в состав гидратированных оксидов металлов, на их ЭР-активность в суспензиях. С участием научных руководителей обсуждены результаты работы, подготовлены статьи и патенты. Автор являлась руководителем гранта БРФФИ (договор № X08M-132, 2008-2010 гг.) для молодых ученых, тематически связанного с диссертационной работой.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертации докладывались на 7 международных конференциях, в частности, на I Международной научно-технической конференции «Проблемы химмотологии» (Киев, 2006 г.), на 3-й Международной конференции по мехатронным системам и материалам (Литва, Каунас, 2007 г.), на 11-й Международной конференции по электрореологическим жидкостям и магнитореологическим суспензиям (Германия, Дрезден, 2008 г.), на Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Беларусь, Минск, 2009 г.), на семинаре «Инновационные материалы и технологии химической и нефтехимической промышленности» в рамках выставки «Химия. Нефть. Газ» (Беларусь, Минск, 2010 г.).

Опубликованность результатов. Результаты исследований опубликованы в 12 статьях (4 авторских листа) в рецензируемых журналах, 5 статьях и 5 тезисах материалов международных конференций, получены 3 патента Республики Беларусь.

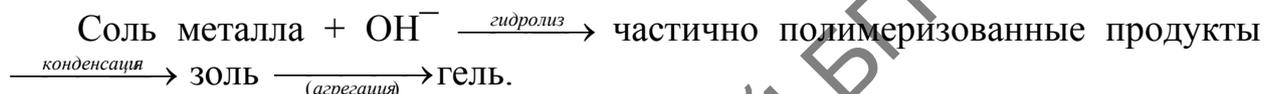
Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, 4 глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации – 209 страниц. Работа содержит 110 страниц машинописного текста, 38 рисунков, 5 таблиц и 3 приложения. Библиографический список включает 284 наименования, из которых 24 авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы по вопросам механизма электрореологического эффекта, состава электрочувствительных суспензий, их свойствам и областям применения. Проанализированы основные недостатки и ограничения использования, присущие безводным и водосодержащим наполнителям ЭРС. Рассмотрены особенности получения гидратированных оксидов алюминия и хрома, состояние воды в неорганических гидратах, обоснованы задачи и цели работы.

Во второй главе изложена методика получения гидратированных оксидов алюминия и хрома, описаны методы исследования их состава и структурно-реологического отклика на электрическое воздействие. Концентрация (С) наполнителей в модельных суспензиях составляла 20 и 40 мас. % в случае использования гидратированных оксидов алюминия и 10 и 30 мас. % - при использовании гидратированных оксидов хрома. Дисперсионной средой служило диэлектрическое минеральное масло. Для чистоты эксперимента добавки ПАВ не вводились. Определение напряжения сдвига и плотности тока в ЭРС проведено с помощью модифицированной для приложения электрического поля ячейки ротационного вискозиметра Rheotest и миллиамперметра. Величина предельного напряжения сдвига τ_0 в диапазоне температур 20-120 °С определена с помощью виброреометра. Диэлектрические свойства суспензий изучены с помощью измерителя иммитанса Е7-20 и трехэлектродной ячейки.

В третьей главе изложены результаты исследования процесса получения и термического обезвоживания гидратированных оксидов алюминия и хрома как электроактивной дисперсной фазы суспензий. Исходя из известных данных, образование указанных соединений происходит в щелочной среде из водных растворов солей металлов и аммиака или NaOH по схеме:



Гелеобразные осадки независимо от способа и условий осаждения являются рентгеноаморфными и имеют близкий размер частиц, так как скорость отстаивания осадков во всех случаях составляет 0,15 – 0,20 см³/час. Согласно химическому анализу, в результате неполного гидролиза соли металла осадки содержат примеси основных солей и представляют собой устойчивые комплексные соединения $[(M_4O_2(OH)_7)(A)] \cdot nH_2O$ или $[(M_4O_2(OH)_{7+x}(A)_{1-x})_n] \cdot nH_2O$, где А – NO₃ или SO₄²⁻, брутто-состав которых представлен в табл. 1. Суммарное содержание H₂O в осадках, получаемых в системе соль хрома – основание – вода, значительно превышает содержание H₂O в осадках, получаемых в системе соль алюминия – основание – вода (табл. 1). При старении осадков гидратированных оксидов алюминия и хрома под воздействием жидкой фазы происходит гидролиз основных солей алюминия, хрома, в результате чего содержание сульфат- и нитрат-анионов уменьшается (табл. 1). Согласно рентгенофазовому анализу при заданных условиях осаждения и последующего старения в системах соль металла – основание – вода формируются кристаллические фазы псевдобемита, байерита, являющегося тригидратом или гидроксидом алюминия, и бемита, которому приписывают формулу O=Al-OH. Вода, входящая в состав байерита и бемита, химически связана и находится в виде гидроксильных групп. Содержание в псевдобемите воды значительно больше, чем требуется по стехиометрии в соответствии с формулой бемита AlOOH (Al₂O₃·H₂O). Количество «сверхстехиометрической» воды в псевдобемите зависит от условий старения и составляет примерно 0,7-0,8 моль на моль Al₂O₃ (табл. 1). В литературе отмечено, что формирование псевдобемита происходит в твердой фазе осадка путем конденсационно-полимеризационных процессов, при которых из высокогидратированного геля отщепляется вода. Механизм формирования байерита иной и связан с растворением псевдобемита и возникновением зародышей байерита.

Таблица 1 – Влияние условий осаждения и старения гидратированных оксидов алюминия и хрома на их состав

№ образца	Условия осаждения в системе соль металла-основание-вода		Результаты исследования	Условия старения		Результаты исследования	
	Соль алюминия, хрома	pH осаждения		Химический состав осадка	Температура, °C	Продолжительность, ч	Химический состав
1 ³	Al ₂ (SO ₄) ₃ ¹	9,4	Al ₂ O ₃ · 3,50H ₂ O · 0,16SO ₃	20	4	Al ₂ O ₃ · 3,01H ₂ O · 0,15SO ₃	рентгеноаморфный
				20	10	Al ₂ O ₃ · 2,31H ₂ O · 0,09SO ₃	слабо окристаллизованный псевдобемит + рентгеноаморфная фаза
				100	10	Al ₂ O ₃ · 1,82H ₂ O · 0,03SO ₃	псевдобемит
				180	10	Al ₂ O ₃ · 1,10H ₂ O	бемит
				30	180	Al ₂ O ₃ · 3,10H ₂ O	байерит
2 ³	Al ₂ (SO ₄) ₃ ²	9,5	Al ₂ O ₃ · 3,70H ₂ O · 0,14SO ₃	100	10	Al ₂ O ₃ · 1,84H ₂ O · 0,01SO ₃	псевдобемит
3 ³	Al ₂ (NO ₃) ₃ ¹	9,5	Al ₂ O ₃ · 3,30H ₂ O · 0,10NO ₂	20	10	Al ₂ O ₃ · 2,10H ₂ O · 0,05NO ₂	слабо окристаллизованный псевдобемит
				20	24	Al ₂ O ₃ · 2,40H ₂ O	псевдобемит+байерит
				100	10	Al ₂ O ₃ · 1,69H ₂ O	псевдобемит
				150	10	Al ₂ O ₃ · 1,10H ₂ O	бемит
				180	5	Al ₂ O ₃ · 1,07H ₂ O	бемит
4 ⁴	Al ₂ (SO ₄) ₃ ¹	12,3	Al ₂ O ₃ · 3,10H ₂ O · 0,06SO ₃	20	10	Al ₂ O ₃ · 3,09H ₂ O	байерит
5 ³	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ¹	9,3	Cr ₂ O ₃ · 4,80H ₂ O · 0,63SO ₃	20	180	Cr ₂ O ₃ · 4,73H ₂ O · 0,33SO ₃	рентгеноаморфный
				180	15	Cr ₂ O ₃ · 4,57H ₂ O · 0,01SO ₃	
6 ³	Cr ₂ (NO ₃) ₃ ¹	9,3	Cr ₂ O ₃ · 4,30H ₂ O · 0,43NO ₂	100	15	Cr ₂ O ₃ · 3,81H ₂ O · 0,13NO ₂	

1 - концентрация раствора M₂(SO₄)₃ - 1,0 моль

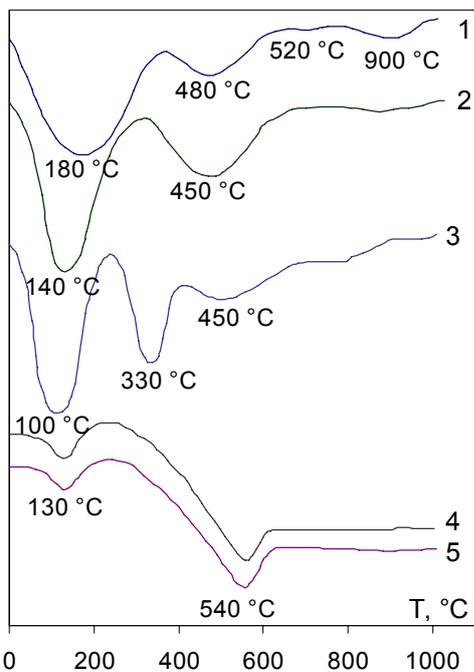
2 - концентрация раствора Al₂(SO₄)₃ - 0,5 моль

3 - в качестве осадителя использован NH₄OH

4 - в качестве осадителя использован NaOH

Как следует из табл. 1, гидратированный оксид хрома, осажденный из нитратных и сульфатных растворов и старевший как при 100, так и при 180 °C, оставался рентгеноаморфным.

На термограммах псевдобемита, отличающегося степенью окристаллизованности (образцы № 1, 2, табл. 1), присутствуют два широких эндотермических эффекта с минимумами при 180, 480 °C (рис. 1, кривая 1), и 140, 450 °C (рис. 1, кривая 2) соответственно. Широкий температурный интервал, в котором расположены эндотермические эффекты, может свидетельствовать о том, что в нем отщепляются энергетически неравноценные молекулы воды; в области температур 80-140 °C удаляется, вероятнее всего, адсорбированная H₂O, в интервале 140-200 °C – преимущественно H₂O, локализованная в межслоевом пространстве, выше 200 °C – структурная. Дериватограмма байерита (образец № 4, табл. 1, кривая 3, рис. 1) характеризуется наличием трех эндотермических эффектов с минимумами при 100, 330 и 450 °C, обусловленными удалением адсорбированной воды, дегидратацией Al(OH)₃ с образованием γ-AlOOH и переходом γ-AlOOH в γ-Al₂O₃ соответственно. Для образцов бемита, полученных старением осадков при 150 и 180 °C (образец № 3, табл. 1), дериватограммы практически идентичны (кривые 4, 5, рис. 1); первый эндотермический эффект при 130 °C соответствует удалению адсорбированной H₂O, второй – дегидратации моногидрата с образованием γ-Al₂O₃.



1 – слабо окристаллизованный псевдобемит, 2 – хорошо окристаллизованный псевдобемит, 3 – байерит, 4 – бемит ($T_{\text{стар.}} = 150^\circ\text{C}$), 5 – бемит ($T_{\text{стар.}} = 180^\circ\text{C}$)

Рисунок 1 – Кривые нагревания (ДТА) образцов гидратированного оксида алюминия

селикатов, когда молекулы H_2O образуют различные типы протонсодержащих групп. Исходя из известных данных о состоянии молекул H_2O в неорганических гидратированных соединениях, можно выделить следующие типы неструктурной воды в псевдобемите: локализованные в межслоевом пространстве молекулы пристеночного слоя, взаимодействующие с кислородом структурных OH -групп, молекулы H_2O в объеме межслоевого пространства, образующие систему водородных связей (I тип); адсорбированные на поверхности частиц молекулы воды, имеющие относительно слабые H -связи (II тип).

Выделение таких типов гидратной воды в псевдобемите согласуется со спектроскопическими данными (рис. 3, кривая 1). В области валентных колебаний OH -групп молекул гидратной воды псевдобемит имеет ИК-спектр, типичный для гидратов с непрерывной сеткой H -связей различных энергий. Сильно сдвинутая в низкочастотную область полоса при 3090 см^{-1} может быть отнесена к валентному колебанию OH -групп молекул гидратной воды пристеночного слоя в межслоевом пространстве, то есть к H_2O первого типа. Интенсивная полоса в области 3325 см^{-1} , по всей вероятности, связана с валентными колебаниями OH -групп молекул воды, которые осуществляют H -связь с молекулами H_2O первого типа и молекулами H_2O как в

На рис. 2 представлены кривые потери массы образцами псевдобемита, предварительно высушенными до постоянной массы при температурах 120, 140 и 160 °C. Кривые имеют выраженную площадку, соответствующую температурному интервалу 350 – 500 °C, в котором происходит формирование структуры активного оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Анализ кривых показывает, что потеря массы образцами превышает расчетное количество H_2O для бемита AlOOH . Так, термообработанный при 120, 140, 160 °C псевдобемит содержит 18,2; 16,3; 15,9 мас. % H_2O соответственно, из которых на структурную H_2O приходится 15,0 мас. %, а остальное – на неструктурную H_2O , в частности, межслоевую и адсорбированную.

Состояние гидратной воды в псевдобемите можно сравнить с состоянием молекул H_2O в полостях цеолитов или в межслоевом пространстве слоистых силикатов,

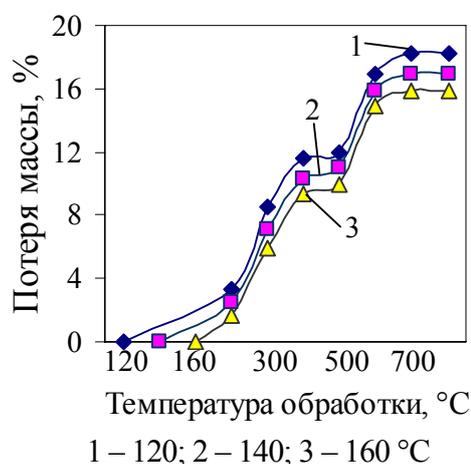
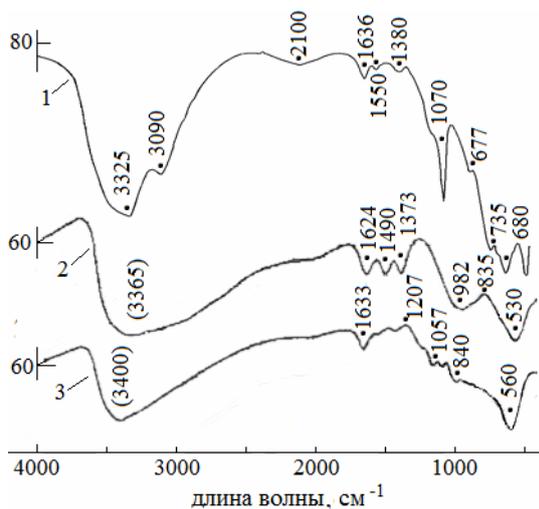


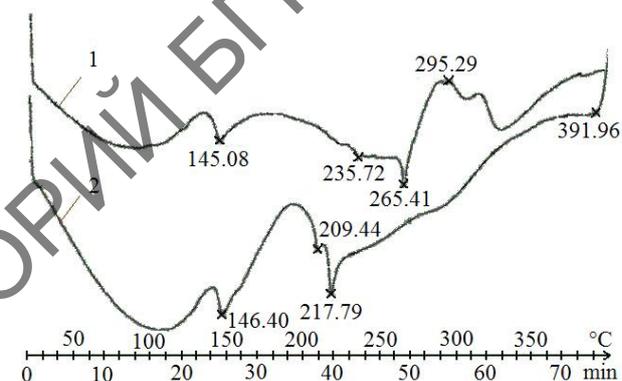
Рисунок 2 – Потеря массы образцами псевдобемита, высушенными при различных температурах



- 1 – псевдобемит, Т.д.=100 °С;
 2, 3 – гидратированный оксид хрома,
 Т.д.=100, 250 °С соответственно

Рисунок 3 – ИК-спектры гидратированных оксидов алюминия и хрома

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) образцов гидратированного оксида хрома (рис. 4), полученных гомогенным и гетерогенным осаждением, в общем идентичны и показывают наличие в области температур 50 – 350 °С ряда эндотермических, накладывающихся друг на друга эффектов, связанных с отщеплением различных типов неструктурных молекул H_2O , входящих в их состав. Исходя из ДСК образцов (рис. 4) можно выделить, по крайней



1 – образец № 5; 2 – образец № 6 (согл. табл.1)
Рисунок 4 – Кривые ДСК гидратированного оксида хрома

мере, три энергетически неравноценных типа неструктурной воды в их составе. Прочно связанные молекулы H_2O первого типа адсорбированы на наиболее активных центрах, которыми, согласно ряду работ, могут быть ОН-группы, образующиеся при диссоциации молекул H_2O , у которых происходит включение пары электронов кислорода в координационную сферу поверхностного иона хрома. Сформированный таким образом гидроксильный покров поверхности весьма неоднороден по энергиям и геометрическому окружению. Образующиеся гидроксильные группы являются центрами связывания молекул воды, сорбирующихся уже без диссоциации, имеющих кластерный характер распределения и являющихся, по многочисленным данным, носителями протонной кислотности твердой поверхности, что указывает на сильную протонодонорную способность поверхностных гидроксильных групп. Данный характер взаимодействия предполагает более высокую энергию связывания молекул воды в образовавшихся поверхностных слоях и их отщепление, согласно ДСК, в интервале 205–265, 215–295 °С для образцов № 5 и 6 соответственно. Как следует из кривых ДСК, отщепление гидрат-

объеме межслоевого пространства, так и адсорбированными на поверхности частиц (H_2O второго типа). На ИК-спектре псевдобемита присутствует и полоса 1070 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний $M-(OH)_n$ -группировок.

Согласно анализу кривых сушки псевдобемита (рис. 2), его дегидратация может осуществляться как по молекулярному, так и диссоциативному механизмам. Взаимодействие молекул воды с ОН-группами, координированными катионом, создает предпосылки для ослабления в них связи О-Н и отщепления протона при термическом и других воздействиях.

ной H_2O второго типа происходит в области 130–200 °С (рис. 4). К данному типу можно отнести молекулы H_2O , «прикрепленные» к молекулам первого типа и образующие вокруг себя посредством водородных связей цепочки, преимущественно вдоль поверхности, стабилизированные дисперсионными силами. Молекулы воды третьего типа могут рассматриваться как капиллярно-конденсационные, удаление которых начинается в области относительно низких температур 80–130 °С (рис. 4). Согласно кривым сушки, гидратированные оксиды хрома, термообработанные в изотермических условиях при 140 и 160 °С, содержат неструктурную H_2O , преимущественно в виде молекул второго и первого типа. Последние, как было отмечено, удаляются при температурах выше 250 °С. Характерно, что H_2O первого типа, входящая в состав гидратированного оксида хрома, выделяется при более высоких температурах, чем в случае псевдобемита.

О присутствии связанной Н-связями достаточно протяженной двумерной или трехмерной системы молекул воды в гидратированном оксиде хрома свидетельствуют его ИК-спектры (рис. 3, кривые 2, 3). В области валентных колебаний ОН-групп на ИК-спектре имеется бесструктурная, сильно уширенная полоса с размытым минимумом при 3365-3400 см^{-1} , характерная для гидратов, имеющих различные по силе Н-связи. В данном случае полосы валентных колебаний различным образом связанных Н-связью молекул воды перекрываются, что отмечено для ряда гидратированных соединений. Деформационные колебания молекулярной воды на ИК-спектре проявляются при 1624-1633 см^{-1} . Полосы в интервале 1400-1490 см^{-1} , исходя из литературных данных, могут быть обусловлены сильным связыванием обеих неподеленных пар электронов атома кислорода ионом металла. Следует отметить, что на ИК-спектре образца, термообработанного при 250 °С (рис. 3, кривая 3), еще присутствуют полосы поглощения, характерные для деформационных колебаний ОН-групп гидратной воды (при 1633 см^{-1}), поскольку, как указано выше, H_2O первого типа отщепляется в интервале 270-300 °С. Спектроскопическое проявление частот деформационных колебаний, обусловленных наличием гидратной H_2O , наблюдается и на ИК-спектре псевдобемита, частично обезвоженного при 150 °С.

На ИК-спектрах как псевдобемита, так и гидратированного оксида хрома, полосы свободных ОН-групп, не связанных Н-связями, отсутствуют вследствие наличия сплошной, без разрывов, сетки водородных связей. Наблюдаемое некоторое различие в силе Н-связей гидратной воды и ее состоянии в гидратированных оксидах алюминия и хрома можно объяснить не только с точки зрения влияния природы катиона, но и учитывая, что пространственная конфигурация Н-связей в кристаллическом псевдобемите менее благоприятная, чем в рентгеноаморфном гидратированном оксиде хрома.

Получение наполнителей ЭРС. Для изучения зависимости диэлектрических и структурно-реологических свойств суспензий от химического, фазового состава, дисперсности гидратированных оксидов алюминия и хрома, количества и типа неструктурной воды, входящей в их состав, получены образцы наполнителей (табл. 2), которые выделены в четыре группы. Первая группа наполнителей (образцы № 1, 2, 4, 10, 11) содержит неструктурную воду всех типов. Вторая группа включает частично обезвоженные образцы - № 3, 5, 12, 13. Указанные гидратированные оксиды алюминия содержат неструктурную H_2O преимущественно в виде межслоевой, а

гидратированные оксиды хрома: образец № 12 – молекулы H_2O второго и первого типа, № 13 — преимущественно прочно связанные молекулы H_2O первого типа. К третьей группе отнесены гидратированные оксиды алюминия типа бемита, байерита (образцы № 6 и 7). Четвертую группу наполнителей составляют пептизированные неорганическими кислотами образцы, характеризующиеся повышенным содержанием на поверхности протондонорных групп (образцы № 8 и 9).

Таблица 2 – Условия термообработки и состав водосодержащих наполнителей для электрочувствительных суспензий

№ образца наполнителя	№ образца согласно табл. 1 ¹	Термообр., °С	Результаты исследования		
			Брутто-состав	Фазовый состав	Дисперсность (ср. размер частиц, мкм)
1	1	80	$Al_2O_3 \cdot 2,20H_2O \cdot 0,09SO_3$	слабо окристаллизованный псевдобемит	1,70
2		100	$Al_2O_3 \cdot 1,80H_2O \cdot 0,04SO_3$	хорошо окристаллизованный псевдобемит	1,66
3		150	$Al_2O_3 \cdot 1,20H_2O \cdot 0,04SO_3$	псевдобемит	1,49
4	3	100	$Al_2O_3 \cdot 1,60H_2O \cdot 0,05NO_2$	псевдобемит	1,68
5		150	$Al_2O_3 \cdot 1,15H_2O \cdot 0,05NO_2$	псевдобемит	1,42
6	4	100	$Al_2O_3 \cdot 3,08H_2O$	байерит	2,04
7	3	350	$Al_2O_3 \cdot 1,07H_2O$	бемит	1,12
8	2 ²	100	$Al_2O_3 \cdot 1,51H_2O \cdot 0,01NO_3 \cdot 0,02HCl$	псевдобемит	1,38
9	2 ³	100	$Al_2O_3 \cdot 1,75H_2O \cdot 0,01NO_3 \cdot 0,02P_2O_5$	псевдобемит	1,35
10	5	80	$Cr_2O_3 \cdot 4,71H_2O \cdot 0,18SO_3$	рентгеноаморфный	6,12
11		130	$Cr_2O_3 \cdot 4,40H_2O \cdot 0,15SO_3$	рентгеноаморфный	5,46
12	6	180	$Cr_2O_3 \cdot 3,60H_2O \cdot 0,05NO_2$	рентгеноаморфный	6,14
13	5	200	$Cr_2O_3 \cdot 3,25H_2O \cdot 0,16SO_3$	рентгеноаморфный	4,51

1 – условия осаждения и старения соответствовали условиям, приведенным в табл. 1

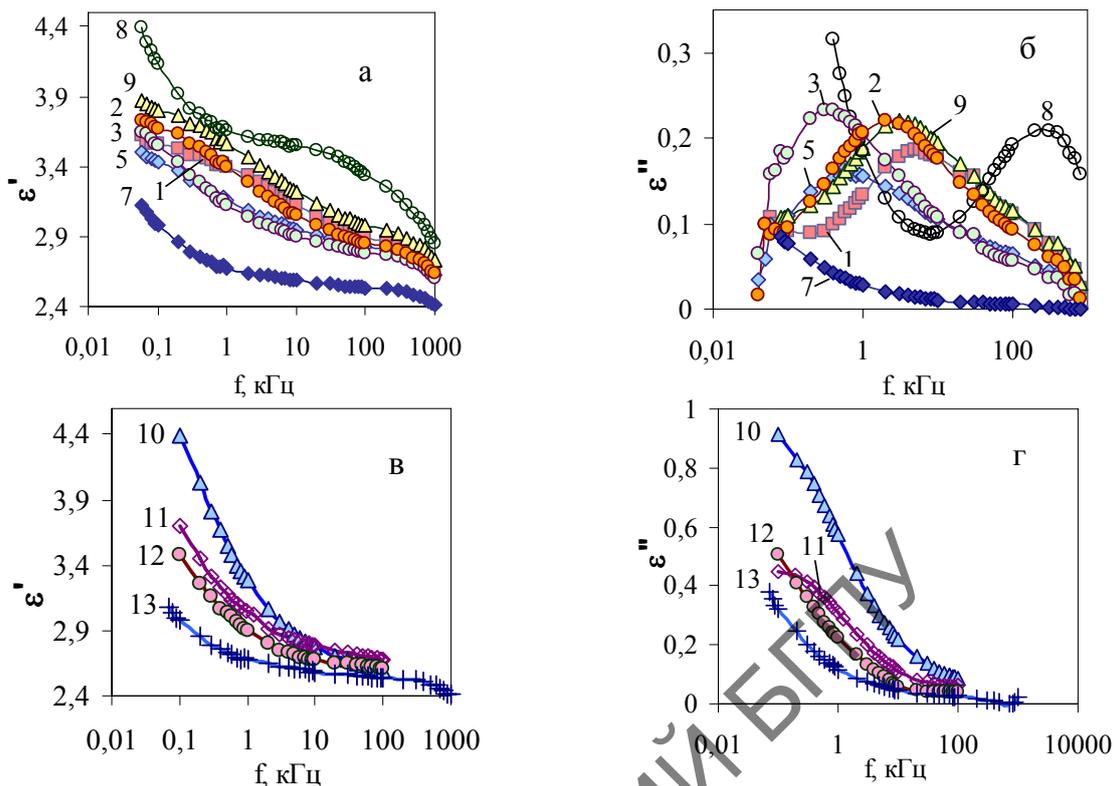
2 – образец пептизирован соляной кислотой

3 – образец пептизирован фосфорной кислотой

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования диэлектрических и структурно-реологических свойств суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома. Поляризация ЭРС на основе $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ определяется преимущественно дипольно-релаксационной составляющей, что подтверждается наличием максимумов зависимостей $\epsilon''(f)$ в области 0,1 – 10 кГц (рис. 5, б). У суспензий на основе наполнителей первой группы № 1 и 2 максимумы смещены в область частот 2-6 кГц, что свидетельствует о более высокой скорости поляризации адсорбированных молекул H_2O , обусловленной повышенной подвижностью зарядоносителей на поверхности по сравнению с их подвижностью в межслоевом пространстве, как в случае образцов второй группы (№ 3, 5), у которых максимум $\epsilon''(f)$ находится в области 0,4-0,5 кГц.

Процессы, связанные с межфазной поляризацией в ЭРС на основе $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, протекают с гораздо меньшей скоростью по сравнению с ЭРС на основе $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, о чем свидетельствует отсутствие максимума зависимостей $\epsilon''(f)$ в диапазоне частот 10^2-10^5 Гц (рис. 5, в), который смещен в сторону более низких частот. Данный факт может быть обусловлен тем, что в образцах гидратированного оксида хрома, как было показано выше, гидратные молекулы H_2O образуют дос-

таточно прочные Н-связи, и низкой напряженности электрического поля (0,5 В/мм) недостаточно для инициирования переноса протонов с высокой скоростью.



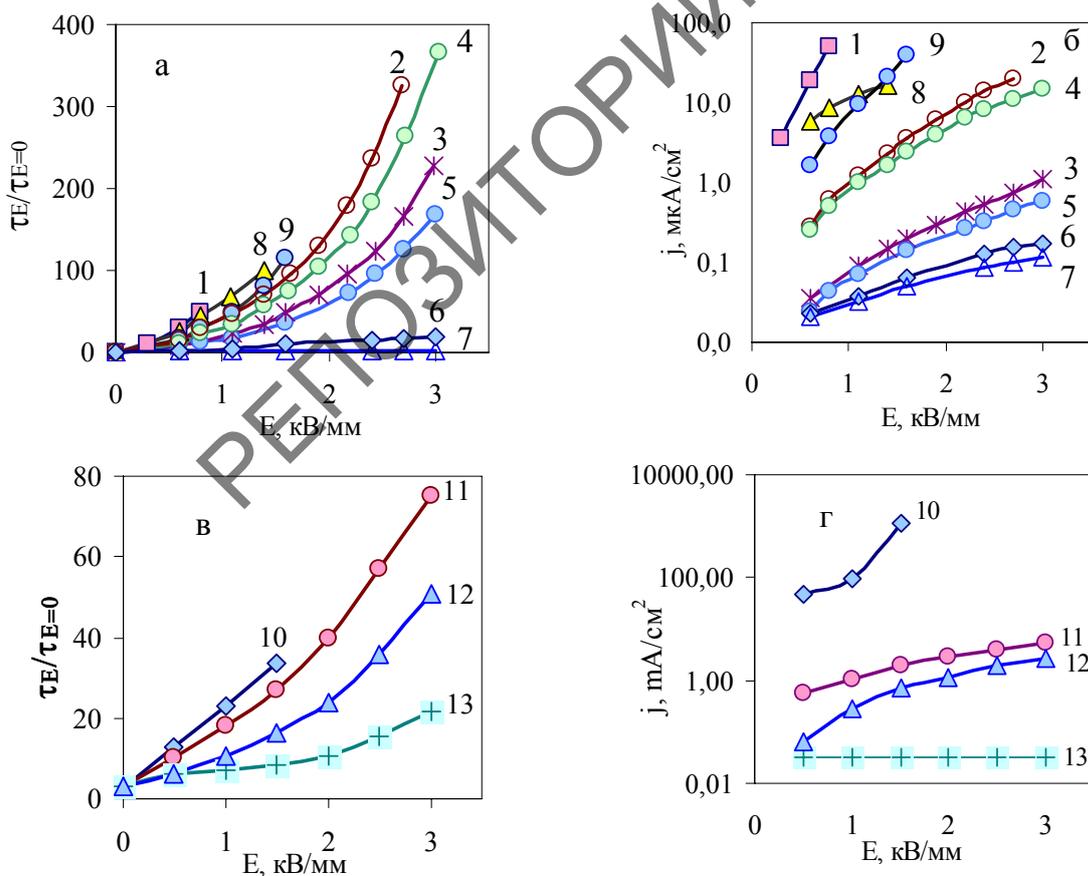
1-13 – суспензии на основе образцов № 1-13 соответственно (табл. 2);
концентрация дисперсной фазы (С): 1-9 – 20 мас. %; 10-13 – 10 мас. %

Рисунок 5 – Зависимость действительной (а, в) и мнимой (б, г) компоненты диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля

Протекание поляризационных процессов на межфазной границе дисперсная фаза (гидратированные оксиды алюминия, хрома) – дисперсионная среда при воздействии электрического поля можно объяснить, исходя из модели двойного электрического слоя, состоящего из последовательно накладывающихся друг на друга адсорбционных слоев молекул H_2O первого, второго и третьего типов. Первый адсорбционный слой жестко ориентирован и представляет собой молекулы H_2O первого типа, образующие прочную Н-связь с кислородом ОН-групп первой координационной сферы катиона. Такой слой поляризуется как диэлектрик, не осложненный влиянием проводимости. На это указывает слабое изменение величины ϵ' с частотой f , ее невысокие значения и отсутствие максимума $\epsilon''(f)$ в диапазоне частот $10^2 - 10^5$ Гц (рис. 5, б, образец № 7). Последующие слои воды, состоящие из молекул H_2O второго и частично третьего типов, связанных Н-связью с молекулами H_2O первого типа, имеют уже другую структуру и могут рассматриваться как диффузная часть двойного электрического слоя. В этой части адсорбционного слоя возможно не только перемещение заряда по непрерывной сетке Н-связей, но и смещение молекул H_2O вдоль поверхности частиц на большие расстояния, о чем свидетельствует наличие максимума на зависимости $\epsilon''(f)$ для псевдобемита (рис. 5). Наиболее сильная поляризация наблюдается у пептизированных образцов (№ 8, 9), поверхность которых может обладать повышенной концентрацией протонсодержащих групп, а также у образца № 10 за счет наличия слабо связанных молекул H_2O третьего типа, способных переме-

щаться по поверхности частиц, создавая бóльший дипольный момент. Следовательно, усиление поляризации (увеличение значений ϵ') определяется, как видно из рис. 5 а, в, количеством протонсодержащих групп в виде неструктурных молекул H_2O , преимущественно, второго типа.

Критерием оценки ЭР-активности суспензий принято отношение значений напряжения сдвига в электрическом поле к значениям напряжения сдвига без поля ($\tau_E/\tau_{E=0}$) при прочих равных условиях (рис. 6, а, в). Суспензии на основе образцов первой группы № 2, 4, 11, содержащих все типы неструктурной воды, отличаются максимальной ЭР-активностью. Характерно, что для ЭРС на основе образцов первой группы, содержащей наибольшее количество гидратной воды (№ 1 и 10), повышение напряженности электрического поля свыше 1,0 кВ/мм приводит к высоким, ограничивающим ЭР-активность, значениям плотности сквозного тока (рис. 6, б, г). По-видимому, мобильные адсорбированные молекулы воды со слабыми водородными связями смещаются в места наибольшей напряженности поля - зоны контактов частиц, увеличивая проводимость мостиковых структур и уменьшая таким образом силы сцепления частиц и прочность мостика в целом. Поверхность образцов № 8, 9 вследствие пептизации неорганическими кислотами, также обладает повышенным содержанием протонодонорных групп, обуславливающих высокие значения ЭР-активности и плотности тока при $E \leq 1,5$ кВ/мм.



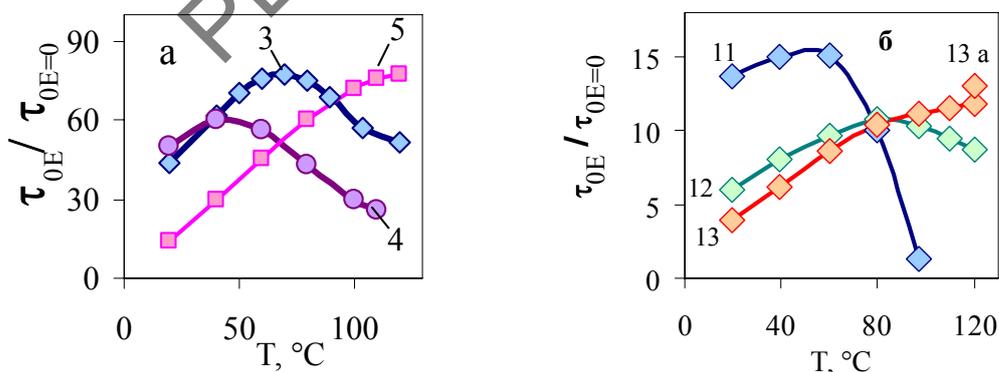
1-13 – суспензии на основе образцов № 1-13 соответственно (табл. 2)
 концентрация дисперсной фазы (С): 1-9 – 20 мас. %; 10-13 – 10 мас. %

Рисунок 6 - Зависимость ЭР-активности (а, в) и плотности тока (б, г) от напряженности электрического поля при скорости сдвига $41,7 \text{ c}^{-1}$

Напряжение сдвига суспензий на основе частично дегидратированных образцов второй группы увеличивается до 250 раз (ЭРС на основе образца № 3) и 50 раз (ЭРС на основе образца № 12) при $E=3$ кВ/мм. При этом фиксируемая плотность тока суспензий не превышает $1,0$ мкА/см² (рис. 6, б, г). Активатором ЭР-активности наполнителей второй группы в случае псевдобемита является H_2O , локализованная в межслоевом пространстве в количестве $0,15-0,20$ моль, в случае гидратированного оксида хрома – H_2O второго типа, образующая систему молекул воды, связанных Н-связями различных энергий и обуславливающая так называемую пленочную проводимость. Частичное удаление таких молекул в образце № 12 и полное – в образце № 13 - приводит к снижению ЭР-активности наполнителей вследствие разрыва сплошности пленок (рис. 6, в), соответственно снижаются и значения протекающего в суспензиях тока (рис. 6, г).

Суспензии на основе образцов третьей группы (образцы № 6 и 7, табл. 2) практически не проявляют ЭР-эффекта: при очень малых значениях плотности тока ($0,1 - 0,2$ мкА/см²) относительное напряжения сдвига при $E=3$ кВ/мм не более 5. Вся вода, входящая в состав байерита и бемита, находится в виде прочно связанных структурных ОН-групп. На поверхности данных наполнителей может присутствовать небольшое количество не связанных между собой островков адсорбированной воды (не более $0,01$ моль), в которых возможно разделение зарядов в электрическом поле, но мостики либо не образуются совсем, либо их прочность мала.

Нагревание увеличивает ЭР-активность суспензий до некоторого предела с последующим ее снижением (рис. 7, а). При уменьшении количества H_2O в составе образцов, положение максимума сдвигается в область более высоких температур и соответствует для ЭРС на основе образцов № 4, 3, 5, содержащих $0,6, 0,2$ и $0,15$ моль гидратной H_2O - $40, 70$ и более 120 °С соответственно. По-видимому, возможно следующее объяснение данного факта. С нагревом уменьшается вязкость дисперсионной среды и облегчается перемещение частиц в процессе структурообразования. За счет этого возможно некоторое повышение τ_0 в электрическом поле, однако в большей степени увеличение ЭР-активности при повышении температуры связано с изменением условий переноса заряда.



3-13 – суспензии на основе образцов № 3-13, соответственно (табл. 2)
 концентрация дисперсной фазы (С): 3-5 – 40 мас. %; 11-13 – 30 мас. %

Рисунок 7 - Зависимость относительного предельного напряжения сдвига $\tau_{0E}/\tau_{0E=0}$ от температуры при $E = 2,5$ кВ/мм

Поверхностную протонную проводимость можно представить как: $\sigma = n\mu e$, где n – концентрация носителей заряда, μ - их подвижность, e – абсолютная величина заряда. Величина n будет определяться содержанием молекул воды и сте-

пению их протонизации. С нагревом возрастает как подвижность, так и концентрация протонов на поверхности частиц, поскольку тепловое движение как бы «расшатывает» прочно связанные молекулы H_2O , не участвующие в активации наполнителей при комнатной температуре.

Таким образом, концентрация носителей зарядов увеличивается, соответственно возрастает поляризуемость системы. Понижение ЭР-активности суспензий связано с уменьшением подвижности протонов вследствие, во-первых, возрастания энергии теплового движения молекул H_2O и ослабления ориентирующего влияния поля, во-вторых, увеличения интенсивности и числа столкновений носителей зарядов. Зависимости $\tau_{0E}/\tau_{0E=0}(T)$ суспензий на основе образцов гидратированного оксида хрома второй группы (№ 12, 13) монотонно возрастают до $80^\circ C$, затем темп роста снижается или прекращается (рис. 7, б). Иной характер имеет зависимость $\tau_{0E}/\tau_{0E=0}(T)$ для суспензии на основе образца первой группы № 11, содержащего 4,40 моль H_2O , для которого наблюдается ярко выраженный максимум зависимости $\tau_{0E}/\tau_{0E=0}(T)$ при $60^\circ C$, при прохождении которого ЭР-эффект начинает резко падать. Замечено, что при увеличении напряженности электрического поля максимум смещается в сторону более низких температур, при этом наблюдалось снижение плотности тока после прогрева образца. Интерес вызывает поведение при нагревании суспензии на основе образца гидратированного оксида хрома № 13, который содержит неструктурную H_2O первого типа в виде молекул, образующих Н-связь с кислородом структурных ОН-групп, координированных ионом хрома. Как видно из рис. 7, б, при комнатной температуре ЭР-активность образца невелика: $\tau_{0E}/\tau_{0E=0}=4$, плотность тока близка к нулю. Нагревание же приводит к значительному увеличению ЭР-активности: при $120^\circ C$ значения $\tau_{0E}/\tau_{0E=0}=11,2$. Выдерживание суспензии на основе образца № 13 при температуре $120^\circ C$ и напряженности электрического поля 2,0 кВ/мм в течение 30-40 мин привело к еще большему увеличению ЭР-активности (точка 13, а на рис. 7, б). Таким образом, согласно экспериментальным данным, инициирование протонной проводимости в молекулах воды, образующих прочные водородные связи, требует значительной активации, в частности, одновременного воздействия электрического поля и температуры, что приводит к ослаблению Н-связей и переносу протона, обуславливающему межфазную поляризацию и ЭР-эффект.

Анализ экспериментальных данных показывает, что высокий электрореологический эффект наблюдается в случае, когда проводимость поверхности частиц большая (адсорбционная оболочка замкнута за счет наличия непрерывной сетки из молекул H_2O , связанных Н-связями различных энергий), а проводимость зон контактов мала (нет избытка воды, способной смещаться в зоны контактов). Это условие достигается путем частичного обезвоживания гидратированных оксидов металлов, что позволяет удалить слабо связанную адсорбированную и капиллярно-конденсационную воду, наличие которой приводит к снижению силы сцепления частиц. Присутствие в наполнителях межслоевой воды, характерной для структуры псевдобемита, позволяет увеличить ЭР-активность за счет появления дополнительных путей направленного переноса заряда в межслоевом пространстве. Причем для передачи протона по эстафетному механизму достаточно относительно небольшого количества воды в межслоевом пространстве, заметное

снижение ЭР-активности наблюдается лишь на глубоких стадиях обезвоживания (образцы 3 группы).

Полученные результаты позволили создать **рабочие составы электрочувствительных суспензий для различных ЭР-технологий**. Экспериментально показано, что использование в качестве рабочей жидкости ЭР-демпфера термоустойчивой суспензии, содержащей 30 мас. % гидратированного оксида хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3,30\text{H}_2\text{O}$, 5 мас. % ПАВ, остальное – минеральное масло, позволяет непосредственно управлять гидромеханическими процессами в системе демпфирования и снижать вибронагрузку на объект. Так, при испытаниях лабораторной стендовой установки «Демпфер» показано, что путем увеличения напряженности электрического поля возможно управлять затуханием собственных и вынужденных колебаний демпфирующей системы, в частности, амплитуда вынужденных колебаний уменьшается в 4 раза при $E=0,5$ кВ/мм по сравнению с ее значением без поля. Полученные результаты нашли подтверждение при заводских испытаниях макета сиденья водителя, оснащенного ЭР-демпфером, на ПО «Минский тракторный завод», показавшими, что при разогреве до 80 °С максимальная амплитуда колебаний сиденья водителя уменьшается более чем в 1,5 раза при $E=2,5$ кВ/мм.

Применение термоустойчивой ЭР-суспензии, содержащей 40 мас. % псевдобемита состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$, 5-7 мас. % ПАВ, остальное – диэлектрическое моторное масло, в качестве пластичной управляемой смазки позволяет путем воздействия электрического поля обратимо изменять коэффициент трения скольжения и избежать граничного, а в ряде случаев и сухого трения, приводящего к резкому увеличению износа трущихся сопряжений и ускоренной потере работоспособности подшипниковых узлов и объекта в целом. Оценка коэффициентов трения осуществлялась на модифицированной машине трения с плоскопараллельной схемой реализации взаимодействия образцов в режиме трения скольжения. К смазочному слою прикладывалось электрическое напряжение U , изменяющееся в интервале $0 - 1,2$ кВ. Экспериментально определялось отношение коэффициентов трения при наличии и отсутствии электрического напряжения в смазочном слое. В результате испытаний показано, что при $U=200$ В происходит снижение коэффициента трения скольжения пары трения на 20 %. На основании экспериментальных исследований триботехнических характеристик трущихся сопряжений с ЭР-смазкой был разработан проект Технических условий «Смазка электрореологическая СМЭР-1».

Экспериментально показано, что применение в качестве ЭР-клея суспензии, содержащей 60 мас. % пептизированного HCl псевдобемита, 7-8 мас. % ПАВ, остальное – минеральное масло, позволяет крепить изделия из магнитных, немагнитных, металлических и диэлектрических материалов в процессе их механообработки и достичь значений удельного фиксирующего усилия до 60 кПа при комнатной температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение и анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании структурно-реологических и диэлектрических свойств суспензий, содержащих дисперсионную среду – минеральное масло, дисперсную фазу – гидратированные оксиды алюминия и хрома, которые отличаются химическим, фазовым составом, состоянием и количеством молекул воды, позволили сделать следующие выводы:

1 Впервые установлена в интервале температур 20–120 °С корреляция между реологическим откликом суспензий и составом дисперсной фазы – моно- и тригидрата оксида алюминия (бемита, байерита), немодифицированного и модифицированного протонсодержащими соединениями псевдобемита [1-А, 9-А, 13-А, 14-А], рентгеноаморфного $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10-А, 15-А, 18-А, 19-А]. Показано, что ЭР-эффект характерен только для суспензий, содержащих гидратированный оксид алюминия в форме псевдобемита $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0,60-0,80$ и гидратированный оксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n \approx 4,4$ моль. Показано, что инициирование ЭР-активности наполнителей обусловлено наличием молекул неструктурной H_2O , образующих непрерывную сетку Н-связей различных энергий [2-А – 4-А, 9-А, 14-А, 19-А, 21-А].

2 Выделены две группы водосодержащих наполнителей, работоспособных в суспензиях в интервалах температур 20–60 и 60–120 °С, в зависимости от содержания и состояния молекул H_2O . Установлено, что количество неструктурной H_2O , обеспечивающее ЭР-эффект в интервале температур 20–60 °С составляет: для AlOOH – 0,45–0,60 моль, которая отщепляется при 80–140 °С; для $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \approx 1,4$ моль, удаляющейся ступенчато при 80–130 ($\approx 0,7$ моль), 130–200 ($\approx 0,4$ моль), 200–270 °С ($\approx 0,3$ моль). В интервале температур 60–120 °С: для AlOOH – 0,15–0,20 моль молекул H_2O , термически устойчивых до 180–200 °С; для $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \approx 0,3$ моль молекул H_2O , термически устойчивых до 270–300 °С [2-А, 3-А, 8-А – 10-А, 14-А].

3 Выделены типы энергетически неравноценных молекул неструктурной H_2O : для псевдобемита – локализованные в объеме межслоевого пространства (I тип) и адсорбированные на поверхности частиц (II тип); для $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – молекулы, образующие прочную Н-связь с ОН-группами первой координационной сферы иона хрома (I тип), молекулы H_2O , образующие посредством водородных связей с молекулами I типа цепочки, стабилизированные дисперсионными силами вдоль поверхности (II тип), капиллярно-конденсационные (III тип) [1-А – 3-А, 8-А – 10-А, 14-А, 15-А].

4 Показано, что доминирующими протонсодержащими группами, обеспечивающими межфазную поляризацию частиц дисперсной фазы в интервале температур 20–60 °С, являются слабо связанные адсорбированные молекулы II типа, обуславливающие пленочную поляризацию. Нарушение сплошности пленок в результате термообработки ведет к снижению ЭР-активности в интервале 20–60 °С. В интервале 60–120 °С активатором являются прочно связанные молекулы I типа: в случае псевдобемита - термически устойчивые в структуре до 180 °С, в случае рентгеноаморфного гидратированного оксида хрома - термически устойчивые до 250 °С, обеспечивающие направленный перенос протона в объеме вещества по непрерывной сетке Н-связей [1-А – 3-А, 8-А – 10-А, 14-А, 15-А].

5 Разработаны состав и условия получения наполнителей на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома путем непрерывного гетерогенного осаждения при pH 9,2–9,5, старением при 100 °С в течение 10–15 часов, последующей сушкой и термообработкой до постоянной массы [1-А, 8-А – 10-А]:

при 100 и 130 °С – с целью получения наполнителей состава $Al_2O_3 \cdot 1,60-1,80H_2O$ и $Cr_2O_3 \cdot 3,8-4,4H_2O$ соответственно, для ЭРС, работоспособных в интервале 20–60 °С, достигающих увеличения предельного напряжения сдвига ($\tau_{0E}/\tau_{0E=0}$) до 200 раз при $E=2,5$ кВ/мм;

при 150 и 200 °С – с целью получения термически устойчивых наполнителей состава $Al_2O_3 \cdot 1,15-1,20H_2O$ и $Cr_2O_3 \cdot 3,20-3,30H_2O$ соответственно, для ЭРС, работоспособных в интервале 60–120 °С, достигающих увеличения предельного напряжения сдвига ($\tau_{0E}/\tau_{0E=0}$) до 80 раз при $E=2,5$ кВ/мм.

Определено, что модифицирование поверхности псевдобемита неорганическими кислотами (в количестве 0,02 моль на моль Al_2O_3) приводит к увеличению содержания протонсодержащих групп, появлению дополнительного поверхностного заряда и увеличению предельного напряжения сдвига ($\tau_{0E}/\tau_{0E=0}$) в 100 раз при $E=0,5$ кВ/мм при 20 °С [9-А].

Разработанные составы и условия получения электроактивных наполнителей защищены патентами РБ № 10460 и 11958 [23-А, 24-А].

6 Разработанные наполнители использованы в рабочих суспензиях для различных ЭР-технологий [4-А, 21-А]:

- в качестве термостойчивой рабочей жидкости для ЭР-демпфера, разогревающегося при эксплуатации до 80 °С, что позволило снизить амплитуду колебаний массы более чем в 4 раза при $E=0,5$ кВ/мм [16-А, 20-А, 22-А];

- для создания управляемой смазки в разогревающихся трущихся сопряжениях, обеспечивающей ускоренный переход от граничного трения к жидкостному и снижение коэффициента трения скольжения на 20 % при $U=200$ В [5-А – 7-А, 11-А, 17-А];

- в электростатических крепежных устройствах в качестве ЭР-клея, применение которого позволяет достичь значений удельного фиксирующего усилия до 60 кПа при комнатной температуре [12-А].

Испытания разработанных суспензий в технологических устройствах подтверждены актами производственными испытаниями.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Применение разработанных водосодержащих термостойчивых наполнителей в электрочувствительных суспензиях позволит решить следующие технологические задачи: 1) обеспечить эффективную работу электрореологических муфт, дросселей, демпферов с расширенным температурным диапазоном использования [16-А, 22-А]; 2) разработать пластичные электрочувствительные смазки для управления триботехническими характеристиками трущихся сопряжений в дорогостоящих объектах, например, с оксидно-керамическими покрытиями [5-А – 7-А, 11-А, 17-А]; 3) достичь высокого удельного фиксирующего усилия крепления поверхности детали в технологии нежесткого электрореологического крепления [12-А]; 4) интенсифицировать теплообмен в специальных теплообменниках при охлаждении силового энергетического оборудования [4-А, 21-А].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи (в международных рецензируемых научных журналах):

- 1-А. Коробко, Е.В. Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия / Е.В. Коробко, Л.С. Ещенко, Н.А. Бедик, Г. М. Жук // Коллоидный журнал. – 2007. – Том 69. – № 2. – С. 201-205.
- 2-А. Ещенко, Л.С. Влияние температуры на электрореологический отклик диэлектрических суспензий на основе водосодержащего наполнителя / Л.С. Ещенко, Е.В. Коробко, Н.А. Бедик // Инженерно-физический журнал. – 2009. – Том 82. – № 4. – С. 745-750.
- 3-А. Korobko, E.V. Peculiarities of Particle Polarization in Water Containing Fillers for ERF / E.V. Korobko, L.S. Eshenko, N.A. Bedik // J. of Physics: Conference Series. – 2009. – Vol. 149. – 012018.
- 4-А. Machaniok, A.A. Heat Transfer in Plane Channel Taking into Account Dissipative Factor / A.A. Machaniok, E.V. Korobko, N.A. Bedik // J. of Physics: Conference Series. – 2009. – Vol. 149. – 012022.
- 5-А. Korobko, E.V. Tribological Aspects of Electrosensitive lubricant Usage / E.V. Korobko, N.A. Bedik, M. A. Zhurauski, Z. A. Novikova, V.L. Basinuk, M. I. Sushko // Materials Science (Medžiagotyra). – 2008. – Vol. 14. – № 2. – P. 171-174.
- 6-А. Басинюк, В. Л. Управление триботехническими параметрами взаимодействия трущихся сопряжений / В. Л. Басинюк, Е. В. Коробко, Е. И. Мардосевич, Н. А. Гончарова, А. О. Коробко, М. И. Мардосевич // Трение и износ. – 2003. – Т. 24. – № 6. – С. 687-693.
- 7-А. Basenyuk, V. L. The Employment of Electrorheological Fluids in Rubbing Interfaces / V.L. Basenyuk, E.I. Mardosevich, A.O. Korobko, N.A. Goncharova // Int. J. of Applied Mechanics and Engineering, SITC. – 2002. – V.7. – P. 209-213.

в других научных изданиях:

- 8-А. Ещенко, Л.С. Исследование процесса и продуктов дегидратации гелеобразного гидратированного оксида алюминия псевдобемитной структуры / Л.С. Ещенко, Л.Ю. Малицкая, Е. В. Коробко, Н.А. Бедик // Труды БГТУ. Серия III, Химическая технология неорганических веществ. – 2008. – Выпуск XVI. – С. 52-55.
- 9-А. Ещенко, Л.С. Получение высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия как наполнителей электрореологических суспензий / Л.С. Ещенко, Е.В. Коробко, Н.А. Бедик // Свиридовские чтения: Сб. ст. – Минск. – 2009. – Вып. V. – С. 180-186.
- 10-А. Коробко, Е.В. Электрореологическая активность суспензий на основе полигидратов оксидов хрома / Е.В. Коробко, Л.С. Ещенко, Н.А. Бедик // Труды БГТУ. – 2011. – № 3(141): Химия и технология неорганических веществ. – С. 117-121
- 11-А. Коробко, Е.В. Рецептура и некоторые свойства электрочувствительных смазок / Е.В. Коробко, Н.А. Бедик, В.А. Мансуров, З.А. Новикова // Тепло- и массоперенос- 2005. – Минск: ИТМО НАНБ. – 2005. – С. 187-192.
- 12-А. Коробко, Е.В. Влияние технологических факторов на характеристики крепежных устройств с использованием электрореологических жидкостей / Е. В. Коробко, В.А. Кузьмин, З.А. Новикова, Н.А. Бедик // Тепло- и массоперенос - 2008. – Минск, 2009. – С. 262 – 265.

Статьи в сборниках трудов международных научных конференций:

13-А. Korobko, E.V. Electrostructured sensitivity of inorganic and natural fillers for ERF / E.V. Korobko, L.S. Eschenko, N.A. Bedik, G.M. Zhuk // Proc. of the 10th Int. Conf. on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Lake Tahoe, USA, June 18 – 22, 2006. – Ed. by F. Gordaninejad, O. Graeve, A. Fuchs & D. York. - 2007. – P. 815-822.

14-А Korobko, E.V. ER-Activity of Suspensions Based on Hydrated Metal Oxides / E.V. Korobko, N.A. Bedik, L.S. Eshenko // Electro-Rheological Fluids and Magneto-Rheological Suspensions (Proc. of the 12th International Conference on Electro-rheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Philadelphia, USA, August 16 – 20, 2010). – Ed. by R. Tao. - 2011. - P. 293 – 299.

15-А. Ещенко, Л.С. Электрореологические суспензии на основе гидратированных оксидов металлов / Л.С. Ещенко, Л.Ю. Малицкая, Е.В. Коробко, Н.А. Бедик // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Межд. научно-технической конференции, Минск, 25 – 27 ноября 2009 г. – Минск: БГТУ, 2009. – С. 391 – 394.

16-А. Korobko, E. Adaptive Fluids for Electrorheological Dampers and their Damping Characteristics / E. Korobko, Z. Novikova, N. Bedzik, M. Zhurauski, A. Bubulis, E. Dragašius // Proc. of the 8th Int. Conference «Vibroengineering 2009», Klaipeda, Lithuania, September 16 – 18, 2009. – Kaunas, Technologija, 2009. – P. 27 – 30.

17-А. Коробко, Е.В. Электрочувствительные добавки к смазочным материалам / Е.В. Коробко, Н.А. Бедик, В.А. Мансуров, З.А. Новикова, А.О. Коробко // Материалы I межд. научно-технической конференции «Проблемы химмотологии», Киев, 2006. – С. 284-286.

Тезисы докладов:

18-А. Коробко, Е.В. Исследование гидратированных оксидов поливалентных металлов как дисперсной фазы электрореологических жидкостей / Е.В. Коробко, Л.С. Ещенко, Н.А. Бедик, Г.М. Жук // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 23-28 сентября 2007 г. – С. 840.

19-А. Ещенко, Л.С. Электрореологические суспензии на основе гидратированных оксидов металлов / Л.С. Ещенко, Л.Ю. Малицкая, Е.В. Коробко, Н.А. Бедик // Материалы международной научно-технической конференция «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов», Минск, 25-27 ноября. - 2009. - С. 391-394.

20-А. Билык, В.А. Исследование электрореологических жидкостей на основе неорганических оксидов для демпфирующих систем / В.А. Билык, Н.А. Бедик // Тезисы конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», Карачарово, 2007. – С. 53.

21-А. Коробко, Е.В. Использование электрореологических жидкостей для интенсификации теплообмена в каналах плоской и цилиндрической геометрии / Е.В. Коробко, А.А. Маханек, Н.А. Бедик, Л.С. Ещенко // Тезисы докладов и сообщений VI Минского Международного форума по тепло- и массообмену, Минск, 19 – 23 мая 2008 г. – 2008. - Т. 2. – С. 138-140.

Патенты

22-А. Управляемое виброзащитное устройство: пат. 6611 Респ. Беларусь, МПК 7, F 16F 15/00, 9/53 / Е.В. Коробко, В.Л. Колик, В.К. Глеб, Р.Г. Городкин, Н.А. Гончарова; заявитель ИТМО НАН Беларуси - № а 20020041; заявл. 18.01.02; опубл. 30.12.04 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2004. - № 4. – С. 174-175.

23-А. Текучая композиция с электрореологическими свойствами: пат. 10460 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09 К 3/00 / Е.В. Коробко, Л.С. Ещенко, Н.А. Бедик, Г.М. Жук, В.К. Глеб; заявитель ИТМО НАН Беларуси – № а 20051205; заявл. 07.12.05; опубл. 30.04.08 / Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2008. - № 2. – С. 61.

24-А. Способ получения водосодержащего наполнителя для электрореологической жидкости: пат. 11958 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09 К 3/00, С 01 F 7/00 / Е.В. Коробко, Л.С. Ещенко, Н.А. Бедик; заявитель ИТМО НАН Беларуси – № а 20070999; заявл. 07.08.07; опубл. 30.06.09 / Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлект. уласнасці. – 2009. - № 3. – С. 134.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

РЕЗЮМЕ

Бедик Наталья Александровна

Структурно-реологические свойства термоустойчивых электрочувствительных суспензий на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома

Ключевые слова: водосодержащий термоустойчивый наполнитель, неструктурная вода, состав гидратированных оксидов алюминия, хрома, условия получения, электрореологическая суспензия, электрическое поле, межфазная поляризация, структурно-реологические свойства

Цель исследования: установить основные закономерности электроструктурирования в диэлектрических суспензиях на основе высокодисперсных гидратированных оксидов алюминия и хрома и разработать составы электроактивных термоустойчивых наполнителей суспензий для электроуправляемых устройств.

Впервые установлена в интервале температур 20-120 °С корреляция между реологическим откликом суспензий и составом дисперсной фазы в виде моно- и тригидрата оксида алюминия - бемита, байерита, немодифицированного и модифицированного протонсодержащими соединениями псевдобемита, рентгеноаморфного $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Показано, что ЭР-эффект характерен для суспензий, содержащих гидратированный оксид алюминия в форме псевдобемита $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 0,60-0,80$ и гидратированный оксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n \approx 4,4$ моль. Выделены две группы водосодержащих наполнителей, работоспособных в суспензиях в интервалах температур 20-60 и 60-120 °С, в зависимости от содержания и состояния молекул воды.

Определена роль доминирующих протонсодержащих групп в виде неструктурных молекул H_2O , входящих в состав псевдобемита, рентгеноаморфного гидратированного оксида хрома, в инициировании и проявлении их электроструктурирования путем переноса протона в объеме вещества и на его поверхности в интервале температур 20-120 °С.

Разработаны условия получения водосодержащей дисперсной фазы на основе гидратированных оксидов алюминия и хрома путем регулирования значений pH среды, природы реагентов, их концентрации и температуры при коллоидно-химических превращениях на стадиях осаждения, старения, термообработки продуктов и их модифицирования протонсодержащими соединениями.

Разработанные наполнители использованы в рабочих суспензиях для различных ЭР-технологий: электрореологического демпфирования, нежесткого электрореологического крепления и управления триботехническими характеристиками трущихся сопряжений.

РЭЗІЮМЭ

Бедзік Наталля Аляксандраўна

Структурна-рэалагічныя ўласцівасці тэрмаўстойлівых электраадчувальных суспензій на аснове высокадысперсных гідраціраваных аксідаў алюмінію і хрому

Ключавыя словы: водазмяшчальны тэрмаўстойлівы напаўняльнік, неструктурная вада, састаў гідраціраваных аксідаў алюмінію, хрому, умовы атрымання, электрарэалагічная суспензія, электрычнае поле, міжфазная палярызацыя, структурна-рэалагічныя ўласцівасці.

Мэта даследавання: выявіць асноўныя заканамернасці электраструктурвання ў дыэлектрычных суспензіях на аснове высокадысперсных гідраціраваных аксідаў алюмінію і хрому і распрацаваць саставы электраактыўных тэрмаўстойлівых напаўняльнікаў суспензій для электракіруемых прыстасаванняў.

Упершыню выяўлена ў інтэрвале тэмператур 20-120 °С карэляцыя паміж рэалагічным водгукам суспензій і саставам дысперснай фазы ў выглядзе мона- і трыгідрату аксіду алюмінію – беміту, байерыту, немадыфікаванага і мадыфікаванага пратонзмяшчальнымі злучэннямі псеўдабеміту, рэнтгенааморфнага $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Паказана, што ЭР-эфект характэрны для суспензій, якія змяшчаюць гідраціраваны аксід алюмінію ў форме псеўдабеміту $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, дзе $n = 0,60-0,80$ і гідраціраваны аксід хрому $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, дзе $n \approx 4,4$ моль. Вылучаны дзве групы водазмяшчальных напаўняльнікаў, працаздольных у суспензіях у інтэрвалах тэмператур 20-60 і 60-120 °С, у залежнасці ад зместу і стану малекул вады.

Вызначана роля дамінуючых пратонзмяшчальных груп у выглядзе неструктурных малекул H_2O , якія ўваходзяць у састаў псеўдабеміту, рэнтгенааморфнага гідраціраванага аксіду хрому, у ініцыяванні і праяўленні іх электраструктурыравання шляхам пераносу пратона ў аб'ёме рэчыва і на яго паверхні ў інтэрвале тэмператур 20-120 °С.

Распрацаваны ўмовы атрымання водазмяшчальнай дысперснай фазы на аснове гідраціраваных аксідаў алюмінію і хрому шляхам рэгулявання значэнняў pH асяроддзя, прыроды рэагентаў, іх канцэнтрацыі і тэмпературы пры калодна-хімічных пераўтварэннях на стадыях асаджэння, старэння, тэрмаапрацоўкі прадуктаў і іх мадыфікавання пратонзмяшчальнымі злучэннямі.

Распрацаваныя напаўняльнікі выкарыстаны ў рабочых суспензіях для разнастайных ЭР-тэхналогій: электрарэалагічнага дэмпфіравання, няжорсткага электрарэалагічнага мацавання і кіравання трыбатэхнічнымі характарыстыкамі спалучэнняў, якія трукца.

SUMMARY

Bedik Natallia Alexandrovna

Structural-Rheological Properties of Thermally Stable Electroresponsive Suspensions Based on Highly Disperse Hydrated Aluminum and Chromium Oxides

Keywords: water-containing thermally stable filler, unstructured water, composition of hydrated aluminum and chromium oxides, conditions for obtaining, electrorheological suspension, electric field, interphase polarization, structural-rheological properties

Aim of investigation: to establish the basic laws governing electrostructuring in dielectric suspensions on the basis of highly disperse hydrated aluminum and chromium oxides and to develop compositions of electrically active thermally stable fillers of suspensions for electrically controlled devices.

Correlation between the rheological response of suspensions and the composition of fillers in the form of mono- and trihydrate of aluminum oxide (boehmite, bayerite), nonmodified and modified by proton-containing compounds of pseudo-boehmite, x-ray amorphous $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, within the temperature range from 20 to 120 °C has been established for the first time. It is shown that the ER-effect is typical of suspensions containing hydrated aluminum $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $n = 0.60-0.80$, and hydrated chromium oxide $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $n \approx 4,4$ mole. Two groups of water-containing fillers capable of working in suspensions within the temperature ranges from 20 to 60 and 60 to 120 °C have been isolated depending on the content and state of water molecules.

The role of dominating proton-containing groups in the form of unstructured H_2O molecules in the composition of pseudo-boehmite, x-ray amorphous hydrated chromium oxide in the initiation and display of their electrostructuring by means of proton transfer in the volume of the substance and on its surface in the temperature range 20-120 °C has been determined.

The conditions for obtaining a water-containing disperse phase based on hydrated aluminum and chromium oxides by regulating the values of the pH of the medium, nature of reagents, their concentration and temperature on colloidal-chemical conversions at the stages of deposition, aging, heat treatment of products and modification of them by proton-containing compounds have been developed.

The fillers devised are used in working suspensions for various ER-technologies: electrorheological damping, nonrigid electrorheological fastening, and controlling the tribotechnical characteristics of rubbing couplings.