

УДК 532.135

**Е. В. Коробко**, доктор технических наук, профессор,  
заведующий лабораторией реофизики и макрокинетики (ИТМО НАН Беларуси);  
**Л. С. Ещенко**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**Н. А. Бедик**, научный сотрудник (ИТМО НАН Беларуси)

### ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРАТОВ ОКСИДОВ ХРОМА

Показано, что ЭР-активность суспензий на основе полигидратов оксида хрома при комнатной температуре зависит от количества молей неструктурной воды и ее энергетического состояния. Нагревание до 100–110°C сопровождается резким увеличением ЭР-активности суспензий, что является следствием роста числа мигрирующих протонов в результате активации молекул воды, образующих прочные водородные связи. Показано, что электрореологические композиции, в которых дисперсной фазой является гидратированный оксид хрома с молярным соотношением  $H_2O : Cr_2O_3 \leq 3,78$ , проявляют термостойкость до 110°C и высокий ЭР-эффект.

It is shown that the ER activity of chromium oxide polyhydrates – based suspension at room temperature depends on quantity of moles of unstructured water and its energy state. Heating up to 100 – 110°C is accompanied by a sharp increase in the ER activity of a suspension, being the result of the increase in the number of migrating protons as a result of the activation of water molecules that form strong hydrogen bonds. It is shown that electrorheological compositions in which hydrated chromium oxide with molar ratio  $H_2O : Cr_2O_3 \leq 3,78$  is a dispersed phase manifest thermal stability up to 110°C and a high ER effect.

**Введение.** В последнее время значительные усилия исследователей всего мира направлены на создание «интеллектуальных» композитных материалов, способных в реальном масштабе времени изменять свои характеристики и подстраиваться под изменяющиеся условия эксплуатации. К таким материалам относятся электрореологические суспензии, обратимое изменение на несколько порядков реологических свойств которых под воздействием внешнего электрического поля, позволяет легко управлять их физическим состоянием (от жидкого до твердого или так называемого «квазитвердого» состояния), а саму электрореологическую суспензию использовать как передаточное звено (преобразователь) электрической энергии в механическую в различных устройствах и технологиях. Однако, несмотря на заманчивые перспективы гибкого управления течением электрореологических сред, последние до сих пор, особенно в нашей стране, не получили значительного применения. Отчасти это объясняется отсутствием достаточно эффективных рецептов электрореологических композиций, по своим эксплуатационным показателям, удовлетворяющим требованию использования в широком диапазоне изменения внешних параметров (температуры, влажности, вибрационных нагрузок) [1, 2].

Как известно [3–5], гидратированные оксиды поливалентных металлов, например алюминия, железа хрома и других, характеризуются разнообразием состава и свойств, содержат различные формы воды, определяющей их поверхностные электропроводные

свойства, и могут быть эффективными наполнителями ЭР-суспензий.

Целью работы является исследование электрореологической активности (ЭР-активности) суспензий на основе полигидратов оксида хрома, условия получения которых описаны в работе [6].

**Методика эксперимента.** Термическую дегидратацию полигидратов оксида хрома исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Mettler TOLEDO STAR» (рис. 1).

Полученные полигидраты оксида хрома использовали для приготовления двухкомпонентных 10 мас. % суспензий в трансформаторном масле.

Экспериментальную оценку ЭР-активности суспензий проводили с помощью ротационного вискозиметра Rheotest 2.1 в условиях непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига 1,5–674,9 с<sup>-1</sup>. Одновременно в опытах фиксировался ток утечки. Определение величины предельного напряжения сдвига  $\tau_0$  проводили с помощью виброреометра, измерительная ячейка которого представляет собой систему коаксиальных цилиндров. В качестве предельного напряжения сдвига принята величина напряжения сдвига, при которой упругие деформации переходят в пластические. Измерения выполнялись в режиме непрерывного деформирования при постоянной скорости изменения деформации в диапазоне температур 20–110°C.

**Основная часть.** Согласно рентгенофазовому анализу, продукты термообработки

образцов полигидратов оксида хрома в интервале температур 60–500°C являются рентгено-аморфными.

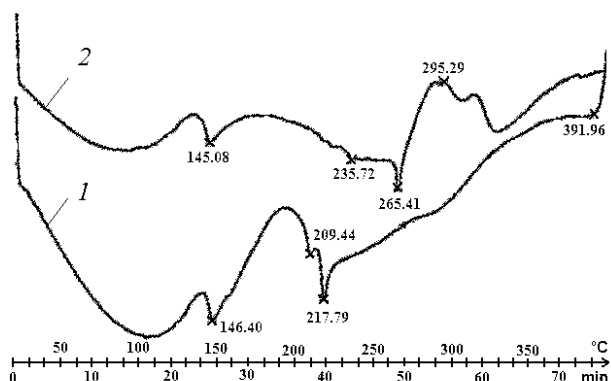


Рис. 1. Кривые ДСК полигидратов оксида хрома:  
1 – образец № 1; 2 – образец № 4

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии полигидратов оксида хрома, полученных гетерогенным (кривая 1) и гомогенным (кривая 2) методами осаждения (рис. 1), показывают наличие в области температур 50–350°C ряда эндотермических, накладывающихся друг на друга эффектов, связанных с отщеплением различных типов молекул  $H_2O$ , входящих в состав рентгеноаморфных полигидратов оксида хрома. В области первого эффекта с минимумом при 145°C удаляется наиболее слабо связанная  $H_2O$ . Более прочно связанная вода удаляется в области последующих эндоэффектов в интервале 235–265°C. Заметно смещение экстремумов эндоэффектов на кривой нагревания образца № 4 в сторону увеличения температуры с 209,4 до 235,7°C и с 217,8 до 265,4°C. Широкий эндотермический эффект в области свыше 295°C обусловлен отщеплением структурной  $H_2O$  и, возможно, остаточного количества прочно связанной неструктурной  $H_2O$ . Анализ результатов ДСК полигидратов оксида хрома показывает, что можно выделить, по крайней мере, три энергетически неравноценных типа

неструктурной воды в составе исследуемых образцов. Используя данные [7–10], неструктурную  $H_2O$ , содержащуюся в полигидратах оксида хрома, можно разделить на три типа: молекулы  $H_2O$  *первого типа* имеют прочную связь с поверхностью твердой фазы за счет адсорбции на наиболее активных центрах. Ко *второму типу* неструктурной  $H_2O$  следует отнести «прикрепленные» к поверхности молекулы  $H_2O$ , образующие вокруг себя посредством водородных связей цепочки молекул, преимущественно вдоль поверхности, стабилизированные дисперсионными силами [9, 10]. Молекулы воды *третьего типа* могут рассматриваться, согласно [11], как капиллярно-конденсационные, удаление которых начинается в области относительно низких температур – уже при 70°C. Исходя из этого сушку образцов до постоянной массы осуществляли при температуре 70°C, затем с целью дополнительного удаления молекул воды второго типа, термообработывали при 100 и 180°C до постоянной массы. Состав наполнителей, использованных для приготовления ЭР-суспензий, представлен в таблице.

Под воздействием электрического поля в суспензиях наблюдалось увеличение значений напряжения сдвига  $\tau$ , связанное, согласно [1, 2], с преодолением отрывного усилия вследствие структурирования частиц дисперсной фазы в межэлектродном зазоре. Наблюдаемые отличия в степени структурирования суспензий и, следовательно, проявлении ЭР-эффекта, связаны с различной ЭР-активностью наполнителей. Под ЭР-активностью понимается способность к увеличению напряжения сдвига в электрическом поле. Внешний вид кривых течения, полученных для суспензий на основе полигидратов оксидов хрома (образцы № 1–4 согласно таблице), качественно схож. Поэтому на рис. 2 представлены кривые течения ЭРС, содержащей в качестве дисперсной фазы образец № 1 при различных напряженностях электрического поля  $E$ .

#### Условия получения и состав водосодержащих наполнителей для ЭР-суспензий

№ образца наполнителя	Способ осаждения	Условия осаждения		Температура термообработки, °C	Результаты исследования	
		Соль хрома	Осадитель		Химический состав	Дисперсность (средний размер частиц, мкм)
1	Гетерогенное осаждение	$Cr_2(SO_4)_3$	$NH_4OH$	100	$Cr_2O_3 \cdot 4,00H_2O \cdot 0,15SO_3$	5,46
2		$Cr_2(NO_3)_3$		100	$Cr_2O_3 \cdot 3,70H_2O \cdot 0,05NO_2$	6,14
3		$Cr_2(SO_4)_3$		180	$Cr_2O_3 \cdot 3,12H_2O \cdot 0,16SO_3$	4,51
4	Гомогенное осаждение	$Cr_2(SO_4)_3$	Карбамид*	100	$Cr_2O_3 \cdot 3,78H_2O \cdot 0,27SO_3$	3,87

\* При гидролизе карбамида в растворе соли хрома образуется  $NH_4OH$ .

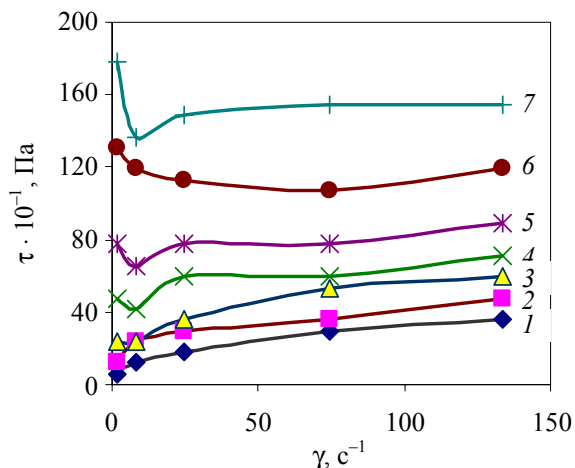


Рис. 2. Кривые течения ЭРС на основе  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4,00\text{H}_2\text{O} \cdot 0,15\text{SO}_3$  (образец № 1 согласно таблице):  
1 – 0 кВ/мм; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5;  
5 – 2,0; 6 – 2,5; 7 – 3,0 кВ/мм

В отсутствие электрического поля зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига могут быть описаны стандартной реологической моделью Гершеля – Балкли:  $\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}^n$  с заметным пределом текучести  $\tau_0$ . Воздействие электрического поля приводит к резкому увеличению значений  $\tau_0$ . С повышением напряженности поля  $\tau_0$  возрастает. Данный факт, согласно [1, 2], объясняется тем, что в электрическом поле частицы дисперсной фазы поляризуются, что приводит к формированию двойного электрического слоя и ориентации моментов частиц вдоль силовых линий поля. Вследствие взаимодействия поляризованных частиц между электродами формируются мостиковые структуры, что и приводит к увеличению значений предельного напряжения сдвига  $\tau_0$ .

На рис. 3, а представлены зависимости ЭР-активности ( $\tau_E / \tau_{E=0}$ ) и плотности тока ( $j$ ) суспензий от напряженности электрического поля ( $E$ ) при фиксированной скорости сдвига. Критерием оценки ЭР-активности, характеризующим степень структурирования, принято отношение значений напряжения сдвига в электрическом поле к значениям напряжения сдвига без поля ( $\tau_E / \tau_{E=0}$ ). По-видимому, ЭР-активность суспензий на основе полигидратов оксидов хрома определяется содержанием в их составе различного количества и типов неструктурной воды. Так, наибольшая ЭР-активность отмечена у образца № 1, содержащего неструктурную воду первого, второго, а также, по-видимому, небольшое количество молекул третьего типа.

Значения плотности тока в суспензии позволяют прикладывать напряжение до 3 кВ/мм. ЭР-активность суспензий на основе частично

дегидратированных полигидратов оксида хрома ниже. Данный факт связан с тем, что, по-видимому, активатором ЭР-эффекта в полигидратах оксида хрома являются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  преимущественно второго типа, образующие вдоль поверхности цепочки или рои из молекул и обуславливающие, так называемую, пленочную проводимость. Частичное удаление таких молекул в образцах № 2 и 4 и полное – в образце № 3 – приводит к снижению ЭР-активности наполнителей, обусловленному разрывом сплошности пленок. При этом значения протекающего тока в суспензиях на основе указанных образцов также, соответственно, снижаются, а значения тока для суспензии на основе образца № 3 ниже чувствительности микроамперметра.

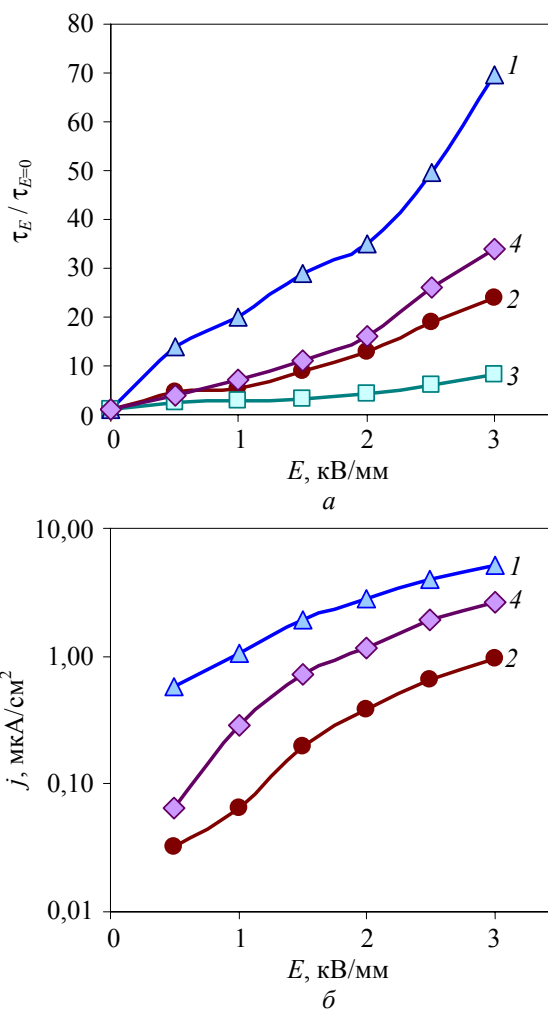


Рис. 3. Зависимость ЭР-активности (а) и плотности тока (б) от напряженности электрического поля для ЭРС на основе полигидратов оксидов хрома, скорость сдвига  $41,7 \text{ c}^{-1}$ :  
1–4 – суспензии на основе образцов № 1–4 (согласно таблице) соответственно

Анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что в исследованных ЭРС на основе полигидратов оксидов хрома основной вклад в поляризацию вносит протогенный активатор – вода, обеспечивающий направленную диффузию протонов в адсорбционном слое на границе раздела фаз в соответствии с общепринятой кондуктивной моделью ЭР-эффекта [12].

В работе также исследовано влияние температуры на механические и электрические показатели ЭРС на основе полигидратов оксида хрома. Результаты представлены на рис. 4. Поскольку, как показано выше (рис. 1), основной вклад в увеличение значений напряжения сдвига суспензий при воздействии электрического поля вносит пластическая составляющая  $\tau_0$ , входящая в уравнение Гершеля – Балкли, оценку ЭР-отклика суспензий при увеличении температуры проводили с помощью значений предельного напряжения сдвига  $\tau_0$ . Согласно рисунку, для суспензий на основе образцов  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 3,12-3,70$  (образцы № 2–4), зависимости  $\tau_{0E} / \tau_{0E=0}(T)$  монотонно возрастают до  $80^\circ\text{C}$ , затем темп роста снижается или прекращается. Иной характер имеет зависимость для суспензии на основе образца № 1, содержащего 4,00 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Для данного образца наблюдается ярко выраженный максимум зависимости  $\tau_{0E} / \tau_{0E=0}(T)$ , при прохождении которого ЭР-эффект начинает резко деградировать. Причем, при увеличении напряженности электрического поля, максимум смещается в сторону более низких температур. Замечено, что для суспензии на основе образца № 1 наблюдалось снижение плотности тока после прогрева образца. По-видимому, это связано с перемещением избыточных слабо связанных капиллярно-конденсационных молекул воды (молекулы третьего типа) по поверхности частиц в зоны контактов частиц между собой и электродами. В первый после замыкания мостика момент в это движение вовлекается большое количество молекул, по мере перестройки адсорбционного слоя количество перемещающихся молекул уменьшается. Соответственно этим и объясняется падение тока через мостик.

Интерес вызывает поведение суспензии на основе образца № 3 при нагревании. Как было отмечено, данный образец содержит воду, в основном, в виде молекул с прочными водородными связями. Как видно из рис. 4, при комнатной температуре ЭР-отклик образца невелик:  $\tau_{0E} / \tau_{0E=0} = 4$ , плотность тока близка к нулю. Нагревание же приводит к значительной активации наполнителя и увеличению ЭР-отклика: при  $110^\circ\text{C}$   $\tau_{0E} / \tau_{0E=0} = 11,2$ . Следует отметить, что выдерживание суспензии на основе образца № 3 при температуре  $110^\circ\text{C}$  и на-

пряженности электрического поля  $2,0$  кВ/мм в течение  $30-40$  мин привело к еще большей активации наполнителя и увеличению значений ЭР-отклика (точка  $3a$  на рис. 4, *a*). По-видимому, для инициации протонной проводимости в молекулах воды, образующих прочные водородные связи, необходимы значительные активационные воздействия, в частности одновременное воздействие электрического поля и температуры, что приводит к диссоциации молекул и появлению подвижных носителей заряда  $\text{H}^+$ .

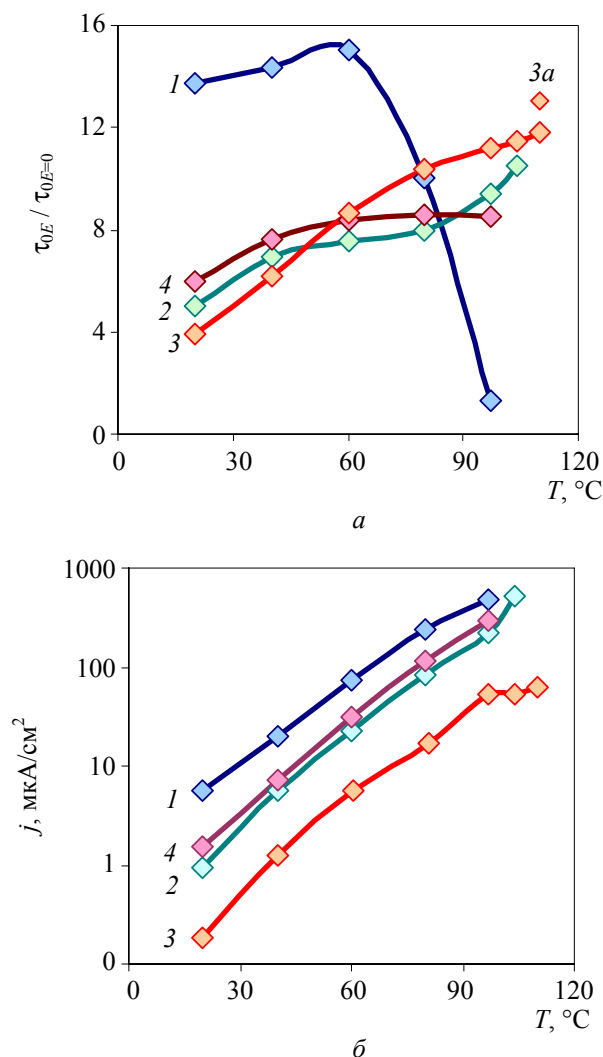


Рис. 4. Зависимость относительного предельного напряжения сдвига  $\tau_{0E} / \tau_{0E=0}$  (*a*) и плотности тока  $j$  (*b*) от температуры для суспензий на основе полигидратов оксида хрома при  $E = 2,5$  кВ/мм: 1–4 – суспензии на основе образцов № 1–4 (согласно таблице) соответственно

**Заключение.** Выделены основные типы воды, входящей в состав рентгеноаморфных полигидратов оксидов хрома и используемых в качестве дисперсной фазы ЭРС. Показано, что

ЭР-активность суспензий на основе указанных наполнителей при комнатной температуре определяется, преимущественно, молекулами неструктурной  $H_2O$ , образующими сплошные пленки на поверхности частиц. К такой воде в исследованных наполнителях можно отнести молекулы  $H_2O$ , образующие вокруг себя посредством водородных связей цепочки молекул, преимущественно вдоль поверхности, стабилизированные дисперсионными силами. Удаление данного типа воды приводит к снижению подвижности зарядоносителей и, соответственно, снижению ЭР-активности. Присутствие в составе наполнителей слабо связанных капиллярно-конденсационных молекул воды обуславливает высокие значения плотности тока и непригодность использования таких наполнителей при повышенных температурах. Одновременное воздействие электрического поля и температуры сопровождается резким увеличением ЭР-отклика суспензий, что является следствием роста числа мигрирующих протонов в результате диссоциации молекул воды, адсорбированных на наиболее активных центрах и имеющих прочную связь с поверхностью твердой фазы. Таким образом, показано, что электрореологические композиции, в которых дисперсной фазой являются полигидраты оксида хрома с молярным соотношением  $H_2O : Cr_2O_3 \leq 3,78$  проявляют ЭР-отклик вплоть до  $110^\circ C$  и могут являться эффективными наполнителями ЭРС для использования в устройствах, подвергающихся разогреву в процессе эксплуатации.

### Литература

1. Hao, T. Electrorheological suspensions / T. Hao // *Advances in colloid and interface science*. – 2002. – Vol. 97. – P. 1–35.
2. Коробко, Е. В. Электроструктурированные (электрореологические) жидкости: особенности гидромеханики и возможности использования / Е. В. Коробко. – Минск, 1996. – 190 с.
3. Коробко, Е. В. Электрореологические свойства суспензий, дисперсно-армированных волокнистым и порошкообразным компонентом / Е. В. Коробко, В. И. Дубкова, М. М. Раготнер // *Материалы 6-й национальной конф. по механике и технологии композитных материалов*, София, 1991. – С. 9–12.
4. 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. 30.08.07 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2009. – № 1. – С. 27.
5. 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 інтэлектуал. уласнасці*. – 2009. – № 6. – С. 35.
6. Влияние условий получения полигидратов оксида хрома на их состав и свойства / Л. С. Ещенко [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в*. – 2011. – Вып. XIX. – С. 122–125.
7. Казанский, М. Ф. Определение форм связи влаги с дисперсными телами по методу термограмм сушки в широком диапазоне температур / М. Ф. Казанский, Р. В. Луцки, В. И. Казанский // *Тепло- и массообмен в дисперсных системах*. – Минск, 1965. – 136 с.
8. Казанский, В. И. Об энергетической связи пленочно-менисковой влаги в макропорах дисперсного тела / В. И. Казанский, П. П. Луцкий, М. Ф. Казанский // *ИФЖ*, 1969. – Т. XVI, № 5. – С. 798.
9. Мурашко, М. Г. Исследование адсорбционных и фильтрационных свойств гидрофильных систем методом измерения плотности связанной воды / М. Г. Мурашко, П. П. Олодовский // *Тепло- и массоперенос*. – Киев: Наукова думка, 1968. – Т. 6, ч. I. – 155 с.
10. Сажин, Б. С. Новые данные по видам и энергиям связи жидкостей с материалами / Б. С. Сажин, Л. П. Каминский // *Тепло- и массоперенос*. – Минск, 1969. – Т. II. – 855 с.
11. Kurosaki, S. Dielectric behaviour adsorbed water on silics gel / S. Kurosaki // *J. Phys. Chem.* – 1954. – Vol. 58, No. 4. – P. 320.
12. Gonon, P. A Conduction Model Describing Particle-particle interaction in the case of surface conducting particles / P. Gonon, J.-N. Foulc and P. Atten // *Electro-rheological fluids and magnetorheological suspensions (Proc. of the 17 Int. Conference on Electrorheological Fluids, Magnetorheological Suspensions, Honolulu, Hawaii, USA, July 19–23, 1999)*. – Edited by R. Tao. – 2000. – P. 161–171.

Поступила 05.03.2011