

Е. В. Коробко, Л. С. Ещенко*, З. А. Новикова, Л. В. Радкевич

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ГИДРАТИРОВАННЫМ ОРТОФОСФАТОМ ХРОМА

Введение. В последние десятилетия внимание исследователей направлено на создание «интеллектуальных» материалов, механические свойства которых могут эффективно изменяться в электрическом и магнитном полях и адаптироваться к изменяющимся условиям эксплуатации. В частности, электрореологические жидкости (ЭРЖ) служат передаточным звеном (преобразователем) электрической энергии в механическую в различных устройствах, обратимо изменяя свои свойства при изменении физического состояния (от жидкого до квазитвердого) во внешних полях. Выполнены многочисленные исследования влияния различных жидкостей с учетом особенностей дисперсных материалов (химический, фазовый состав, структура) на реологические и электрофизические характеристики ЭРЖ [1–4]. В настоящее время для эффективного применения управляемых гидравлических систем и динамических устройств с демпфирующими жидкостями наиболее востребована разработка составов стабильных ЭРЖ, сохраняющих эффективный реологический отклик на воздействие внешних полей.

Ранее было установлено, что дисперсными наполнителями для ЭРЖ могут являться водосодержащие фосфаты металлов, образующие обширный класс неорганических соединений со специфическими свойствами, обусловленными влиянием как электростатического поля поливалентного катиона, так и донорно-акцепторных характеристик ортофосфатного аниона. Авторами [5, 6] отмечено, что основными носителями заряда в кислых фосфатах металлов являются гидратированные протоны, образующиеся за счет диссоциаций Р–ОН групп, перенос которых в объеме вещества определяет его протонную проводимость и, вследствие этого, проявление электрореологических свойств. Однако такие фосфаты (дисперсная фаза) в ЭРЖ создают слабовыраженный эффект, что может быть связано с преобладающим содержанием в их составе химически прочно связанных молекул H_2O , характерных для кислых фосфатов.

Исходя из анализа данных о свойствах ортофосфатов поливалентных металлов состава $MePO_4 \cdot nH_2O$ (где Me – Al, Fe, Cr, Bi др.), следует, что в их кристаллической решетке молекулы H_2O (n) могут располагаться по-разному, быть энергетически неравноценными и образовывать короткие и длинные водородные связи с атомами кислорода фосфат-иона. Такое состояние молекул кристаллизационной воды в данных соединениях под воздействием электрического поля может обеспечивать более высокую концентрацию носителей заряда, их подвижность и перенос протонов в объеме вещества, что должно определять проявление более выраженных электрореологических свойств ЭРЖ. При этом на способность проявлять ЭР-активность влияет не только химический состав, количество и форма связей H_2O как активатора, но и структура вещества. Так, для орторомбической структуры $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ характерна плотная упаковка, в результате чего подвижность протонов и скорость их переноса на дальние расстояния в объеме вещества будет меньше, чем в слоистой моноклинной структуре данного соединения. При этом отмечено, что степень протонизации содержащих протон группировок в структурах $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ определяется различным энергетическим состоянием молекул H_2O .

Согласно ряду исследований адсорбированная вода, которая может присутствовать на поверхности кристаллогидрата, также обеспечивает направленную диффузию протонов в адсорбционном слое на границе раздела фаз и дает свой вклад в электрореологический эффект.

*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Однако присутствие большого количества слабосвязанной адсорбированной воды в составе и на поверхности частиц дисперсной фазы негативно сказывается на сохранении стабильности реологических показателей, так как создаются условия возникновения больших токов утечки и возникают пробой при повышении напряженности электрического поля [7, 8].

Публикации об электрореологических свойствах ЭРЖ с гидратированными ортофосфатами, в отличие от материалов с оксидами, немногочисленны. В частности, ранее выполнены работы по определению электрореологических свойств дисперсий с фосфатом алюминия [9, 10], в которых показано влияние содержания кристаллизационной воды на реологические показатели ЭРЖ. При этом отсутствуют данные о количественной зависимости между энергетическим состоянием, числом молей H_2O , входящей в состав гидратированных и частично дегидратированных ортофосфатов металлов, и электрореологической активностью ЭРЖ.

Исходя из этого, целью настоящей работы является определение особенностей влияния типов воды и их количества в составе дисперсной фазы гидратированных ортофосфатов хрома на величину напряжения сдвига ЭРЖ в постоянном электрическом поле.

Материалы. Для получения дисперсной фазы ЭРЖ с различным содержанием кристаллогидратной воды были синтезированы образцы ортофосфатов хрома методом химического осаждения из раствора нитрата хрома $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с использованием в качестве осадителя раствора $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. Условия получения образцов дисперсного наполнителя (ортофосфата хрома) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Режимные условия получения образцов ортофосфата хрома

Номер образца	Концентрация раствора $Cr(NO_3)_3$, моль/л	рН	Температура осаждения, °С	Интенсивность перемешивания, об/мин	Цвет осадка	Содержание, мас. %			Размер частиц, мкм
						Cr_2O_3	P_2O_5	H_2O	
1	0,5	6,2	40	250	Зеленый	34,8	32,5	32,7	0,5–100
2	0,5	2,7	3–5	250	Фиолетовый	29,6	27,9	42,5	5–75
3	2,0	2,0		250		29,9	27,7	42,4	2–55
4	0,5	2,1		250		29,7	28,0	42,3	4–70
5	2,0	2,5		250		29,6	27,5	42,9	2–70
6		–		650		29,9	27,8	42,3	0,5–50
7		2,6	900	29,2	26,9	43,9	25–30		

При температуре осаждения 40 °С и значении рН реакционной среды 6,2 выпадает зеленый осадок, химический состав которого соответствует формуле $CrPO_4 \cdot 4H_2O$ (образец № 1). В случае осаждения при низких температурах в кислой среде (рН = 2,0–2,7) (образцы №№ 2–5) образуется твердая фаза фиолетового цвета. Состав данных образцов соответствует формуле $CrPO_4 \cdot 6H_2O$. Согласно результатам рентгенофазового анализа образец № 1 является аморфным соединением (зеленая модификация). Величины межплоскостных расстояний для образцов №№ 2–5 соответствуют моноклинной кристаллической решетке $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ (фиолетовая модификация).

Согласно данным табл. 1 размер частиц аморфного ортофосфата хрома отличается от размера частиц кристаллического. Наличие частиц с размером в интервале 0,5–100 мкм связано с образованием крупных агломератов, состоящих из первичных мелких частичек образующейся твердой фазы. Процессы агрегирования для мелких частиц менее характерны, что проявляется при образовании кристаллического осадка, по этой причине размер частиц кристаллического ортофосфата меньше. С увеличением концентрации раствора нитрата хрома до 2М наблюдается изменение размера частиц в сторону уменьшения. На размер частиц

осадка, помимо концентрации реагирующих растворов, влияет и интенсивность перемешивания. Как следует из представленных в таблице экспериментальных данных, увеличение интенсивности перемешивания реакционной среды до 900 об/мин способствует образованию осадка ортофосфата хрома практически с одинаковым размером частиц, в частности, 25–30 мкм.

По данным дифференциально-сканирующей калориметрии дегидратация ортофосфата хрома начинается при температурах выше 50 °С и происходит в широком температурном диапазоне. Основное количество воды теряется в области широкого эндотермического эффекта в интервале температур 50–185 °С с минимумом при 90 °С для аморфного образца и в интервале 100–210 °С с минимумом при 140 °С для моноклинной модификации, что свидетельствует о более прочной связи молекул кристаллизационной воды моноклинной структуры фиолетовой модификации ортофосфата хрома. Согласно термогравиметрическому анализу в структуре данного соединения характерно наличие сильно связанной воды, удаление которой (до 1,0–1,5 моль на моль CrPO_4) происходит вплоть до температуры 800 °С.

Для получения дисперсной фазы ЭРЖ синтезированные образцы ортофосфатов хрома (см. табл. 1) были подвергнуты изотермической дегидратации при температурах в интервале 50–150 °С. Количество воды в зависимости от продолжительности термообработки образцов варьировалось от 6 до 2 моль H_2O на 1 моль CrPO_4 . ЭРЖ и составы дисперсных наполнителей – гидратированных и частично дегидратированных ортофосфатов хрома – представлены в табл. 2. ЭРЖ на основе трансформаторного масла содержат 10 мас.% дисперсной фазы с различным количеством H_2O .

Таблица 2

ЭРЖ с образцами частиц ортофосфатов хрома

ЭРЖ	Номер образца	Брутто-состав наполнителя	ЭРЖ	Номер образца	Брутто-состав наполнителя
ЭРЖ-1	1	$\text{CrPO}_4 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$	ЭРЖ-6а	6	$\text{CrPO}_4 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$
ЭРЖ-2	2	$\text{CrPO}_4 \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$	ЭРЖ-6		$\text{CrPO}_4 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$
ЭРЖ-3	3	$\text{CrPO}_4 \cdot 2,9\text{H}_2\text{O}$	ЭРЖ-7а	7	$\text{CrPO}_4 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$
ЭРЖ-4	4	$\text{CrPO}_4 \cdot 6,0\text{H}_2\text{O}$	ЭРЖ-7		$\text{CrPO}_4 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$

Реологические свойства. Измерение реологических характеристик жидкостей проведено на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 с использованием соосно-цилиндрической ячейки при непрерывной сдвиговой деформации со скоростью сдвига $17,2 \text{ c}^{-1}$ в диапазоне напряженностей электрического поля 0–3,5 кВ/мм. Измерительная ячейка вискозиметра представляет собой систему двух коаксиальных цилиндров. Исследуемая жидкость помещается в кольцевой зазор между цилиндрами, который является небольшим (2%) по сравнению с радиусами цилиндров. Наружный неподвижный цилиндр радиусом R используется в качестве измерительной емкости. Внутренний цилиндр радиусом r и длиной L приводится во вращение с постоянной угловой скоростью Ω . Он соединен с цилиндрической винтовой пружиной, отклонение которой является мерой вращающего момента M , действующего на внутренний цилиндр. Определялись напряжение сдвига $\tau = M/(2\pi Lr^2)$ и скорость сдвига $\dot{\gamma} = 2\Omega R^2/(R^2 - r^2)$ на внутреннем цилиндре.

На рис. 1 представлены зависимости напряжения сдвига (a) и плотности тока (b) от напряженности электрического поля для образцов ЭРЖ. Результаты показывают, что значение величины напряжения сдвига и плотности тока исследуемых ЭРЖ в электрическом поле существенно зависят от количества молей воды в наполнителе. Так, электрореологическая активность ЭРЖ с наполнителями № 1 и № 2, содержащими 2,0 и 2,2 молей H_2O , невысока – напряжение сдвига не превышает 90 Па (рис. 1, a) при $E = 3,5 \text{ кВ/мм}$ и скорости сдвига $\dot{\gamma} = 17,2 \text{ c}^{-1}$. Очевидно, что степень протонизации этих молекул H_2O , прочно связанных со

структурой CrPO_4 , и, следовательно, концентрация потенциальных носителей заряда относительно малы, что создает слабый электрореологический эффект и малую плотность тока, значение которой не превышает $0,4 \text{ мкА/см}^2$ при $E = 3,5 \text{ кВ/мм}$ (рис. 1, б). Значение напряжения сдвига ЭРЖ с наполнителем № 4, содержащем 6,0 молей H_2O , также 81 Па (рис. 1, а), однако значение плотности тока в 20 раз выше – $9,8 \text{ мкА/см}^2$ (рис. 1, б), что, вероятно, обусловлено наличием слабо связанных молекул воды (до 2 молей согласно термогравиметрическому анализу) по сравнению с другими молекулами [11]. Такие молекулы способны выделяться и поглощаться обратимо частицами CrPO_4 . В результате диссоциации молекул воды образуется большое количество протонов, что и вызывает значительный рост тока утечки.

ЭРЖ с наполнителями, содержащими от 2,9 до 4,3 молей H_2O на 1 моль CrPO_4 (образцы №№ 3, 6а, 7а, 7), показывают достаточно высокие напряжения сдвига τ – его величина достигает почти 200 Па при $E = 3,5 \text{ кВ/мм}$ (рис. 1, а). Для них вид зависимостей почти одинаков: τ изменяется пропорционально E^2 , значения плотности тока утечки j – пропорционально $E^{2,2}$.

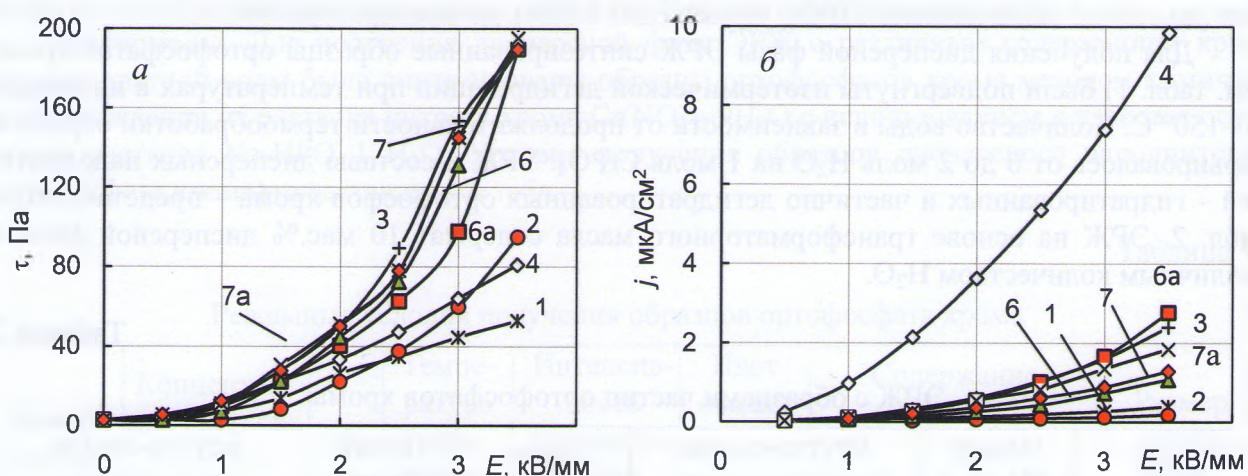


Рис. 1. Зависимости напряжения сдвига (а) и плотности тока (б) ЭРЖ (табл. 2) с концентрацией 10 мас.% дисперсного наполнителя от напряженности электрического поля при скорости сдвига $17,2 \text{ с}^{-1}$

На рис. 2 показана зависимость напряжения сдвига ЭРЖ от количества молей воды в составе наполнителя. Видно, что при оптимальном количестве молей воды ($n = 2,9-4,3$ молей), приходящейся на 1 моль CrPO_4 , напряжение сдвига ЭРЖ достигает 200 Па в электрическом поле $E = 3,5 \text{ кВ/мм}$.

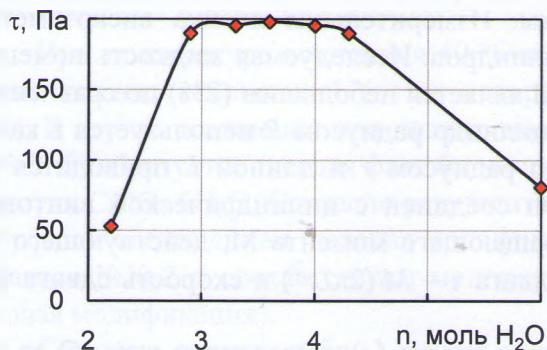


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига образцов ЭРЖ от количества молей воды в составе наполнителя при $E = 3,5 \text{ кВ/мм}$, $\dot{\gamma} = 17,2 \text{ с}^{-1}$

Был разработан и приготовлен образец ЭРЖ–Э, содержащий 35 мас.% электрочувствительного мелкодисперсного гидратированного ортофосфата хрома ($\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и 25 мас.% бентонитовой глины (структурообразователь) в диэлектрическом масле. Реологические измерения ЭРЖ–Э выполнены с использованием реометра Physica MCR 301 фирмы Anton Paar с электрореологической ячейкой «пластина–пластина». На рис. 3 представлены касательные

напряжения сдвига τ в ЭРЖ–Э как без воздействия электрического поля (рис. 3, а), так в электрическом поле напряженностью 1,5 кВ/мм (рис. 3, б) при изменении скорости тангенциального сдвига верхней пластины в диапазоне 0,001–100 с⁻¹. Из рис. 3, а видно, что при установившемся течении $\dot{\gamma} > 15$ с⁻¹ напряжение сдвига ЭРЖ–Э без воздействия электрического поля не превышает 0,78 кПа. При скорости сдвига $\dot{\gamma} > 50$ с⁻¹ происходит постепенное разрушение структуры ЭРЖ–Э. В электрическом поле напряженностью 1,5 кВ/мм напряжение сдвига ЭРЖ–Э достигает 5,5 кПа при $\dot{\gamma} = 1$ с⁻¹. Дальнейшее увеличение скорости сдвига при $E = 1,5$ кВ/мм приводит к усилению воздействия гидродинамических сил, что вызывает некоторое снижение напряжения сдвига ЭРЖ–Э до уравнивания с поляризационными воздействиями (рис. 3, б).

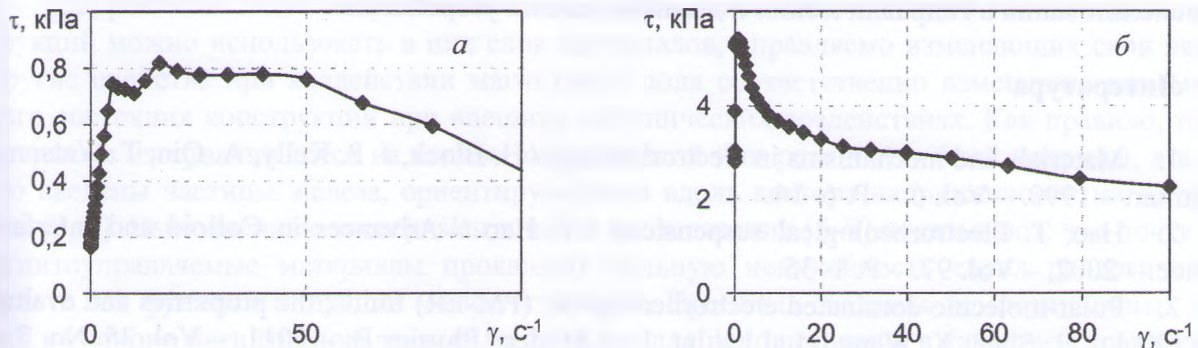


Рис. 3. Зависимости напряжения сдвига ЭРЖ–Э с гидратированным фосфатом хрома ($\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) от скорости сдвига без поля (а) и в электрическом поле напряженностью 1,5 кВ/мм (б)

На рис. 4 представлены зависимости вязкости (η) и предела текучести (τ_0) ЭРЖ–Э от напряженности (E) электрического поля. В электрическом поле силы межчастичного взаимодействия и количество взаимодействующих частиц в структуре материала значительно увеличиваются. В отсутствие поля вязкость ЭРЖ–Э $\eta = 0,25$ кПа·с и предел текучести $\tau_0 = 1,0$ кПа, а в электрическом поле напряженностью 2,5 кВ/мм вязкость образца составляет $\eta = 2,8$ кПа·с и предел текучести образца $\tau_0 = 11,5$ кПа, т. е. реологические параметры ЭРЖ–Э увеличиваются на порядок.

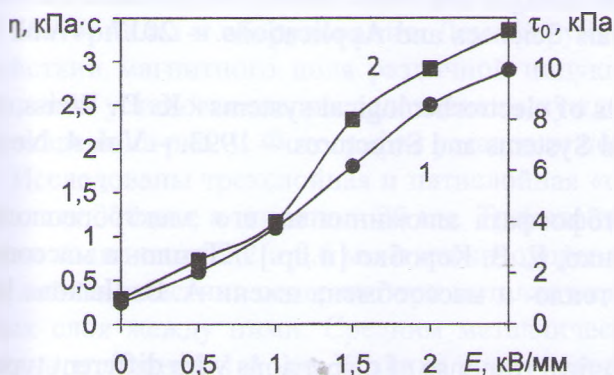


Рис. 4. Зависимости вязкости η (1) и предела текучести τ_0 (2) ЭРЖ–Э от напряженности электрического поля E

Таким образом, обобщение и анализ экспериментальных данных дают возможность оценить и целенаправленно выбрать необходимые параметры количественной зависимости между числом молей воды в дисперсной фазе и электрореологической активностью ЭРЖ с частицами ортофосфата хрома.

Заключение. Из представленных экспериментальных данных следует, что электрореологические жидкости с дисперсным наполнителем гидратированного ортофосфата хрома при оптимальном количестве кристаллизационной воды проявляют максимальную электрореологическую активность. Данный результат обусловлен наличием в достаточной степени в

структуре ортофосфата хрома молекул кристаллогидратной воды, связанных сильной водородной связью с катионами хрома, а также отсутствием большого количества слабосвязанных поверхностных молекул воды. Молекулы кристаллогидратной воды образуют в структуре ортофосфата хрома протон содержащие группировки, степень диссоциации которых под действием электрического поля обеспечивает образование подвижных протонов и, следовательно, протонную проводимость и значительное проявление электрореологических свойств материалов. Прочность водородных связей в группировках $\text{Cr}^{3+} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{OPO}_3$, имеющихся в структуре ортофосфата хрома, позволяет поддерживать активность ЭРЖ в электрическом поле вплоть до 100 °С. Представленные результаты исследования реологических свойств ЭРЖ указывают на возможность целенаправленного создания эффективно управляемых электрочувствительных материалов с гидратированным ортофосфатом хрома для использования в гидравлических и демпфирующих устройствах.

Литература

1. Materials and mechanisms in electrorheology / H. Block, J. P. Kelly, A. Qin, T. Watson // *Langmuir*. – 1990. – Vol. 6. – P. 6–14.
2. Hao, T. Electrorheological suspensions / T. Hao // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 97. – P. 1–35.
3. Polar-molecule-dominated electrorheological (PM-ER) fluids: the properties and evaluations / K. Lu, R. Shen, X. Wang [et al.] // *Int. J. of Modern Physics B*. – 2011. – Vol. 25, No. 7. – P. 957–962.
4. 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: Proceedings of the 12th Intern. Conf. on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*; Ed. by R. Tao. Philadelphia, USA, August 16–20, 2010. – 2011. – P. 293–299.
5. Lapko, K. N. Proton structure of crystalline aluminum dehydropolyphosphate dehydrate / K. N. Lapko, V. N. Makatun, I. I. Ugolev // *Zh. Neorg. Khim.* – 1980. – Vol. 6. – P. 1688–1691.
6. Characteristics of charge transport in the disperse phase of electrorheological suspensions / V. N. Makatun, K. N. Lapko, A. D. Matsepuro, V. F. Tikavyy // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. – 1983. – Vol. 45, No. 4. – P. 1138–1142.
7. Kwaambwa, H. Effect of electric field strength and water content on the electrorheology of silica dispersions / H. Kwaambwa // *Materials Sciences and Applications*. – 2017. – Vol. 8. – P. 281–290.
8. Weiss, K. D. Review: material aspects of electrorheological systems / K. D. Weiss, J. D. Carlson, J. P. Coulter // *J. of Intelligent Material Systems and Structures*. – 1993. – Vol. 4, No. 1. – P. 13–34.
9. Влияние структуры дегидрата ортофосфата алюминия на его электрореологическую активность / Е. В. Лаевская, Л. С. Ещенко, Е. В. Коробко [и др.] // *Тепло- и массоперенос-2014: сб. науч. тр.* – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. – 2015. – С. 263–270.
10. Time stability studies of electrorheological response of dispersions with different types of charge carriers / E. V. Korobko, Z. A. Novikova, E. S. Sermiyazhko [et al.] // *J. of Intelligent Material Systems and Structures*. – 2015. – Vol. 26, No. 14. – P. 1782–1788.
11. Clark, G. L. Phosphate coating of aluminum and polymorphism of chromium phosphate / G. L. Clark, A. P. Tai // *Science*. – 1948. – Vol. 107, No. 2785. – P. 505.