

Б43

P-P

734/-

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ им. А. М. ГОРЬКОГО

---

**БЕЛЫЙ Леонид Николаевич**

**И С С Л Е Д О В А Н И Е  
РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА  
В НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ  
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

(Диссертация написана на русском языке)

Специальность 01.04.15 — Молекулярная физика

**А в т о р е ф е р а т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

г. Киев

**НБ НПУ  
імені М.П. Драгоманова**



**100310739**

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР  
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
им. А.М.ГОРЬКОГО

На правах рукописи

БЕЛЫЙ ЛЕОНИД НИКОЛАЕВИЧ

Исследование распространения ультразвука в  
некоторых структурированных дисперсных системах

(Диссертация написана на русском языке)

Специальность 01.04.15

"Молекулярная физика"



А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Киев - 1974

Работа выполнена на кафедре физики Киевского технологического института легкой промышленности и в лаборатории физико-химической механики дисперсных структур и материалов Института коллоидной химии и химии воды АН УССР.

Научные руководители: доктор технических наук,  
профессор КАЗАНСКИЙ М.Ф.  
доктор химических наук,  
профессор КРУГЛИЦКИЙ Н.Н.

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук,  
профессор ГОЛИК А.З.  
кандидат физ.-мат. наук,  
доцент ДУЩЕНКО В.П.

Ведущее предприятие - Калининский политехнический институт

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1974 г.

Защита диссертации состоится " 20 " февраля 1975 г.  
на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского Государственного педагогического института им. А.М. Горького.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

Акустические методы исследования дисперсных систем привлекают все больший интерес как с научной точки зрения /возможность установления механизма образования, деформации и разрушения различного типа структур/, так и с чисто практической точки зрения / возможность применения акустических методов в качестве контрольных при разработке наиболее рациональных и эффективных режимов технологических процессов получения материалов с заданными физическими и физико-химическими свойствами /. Ультразвуковые методы позволяют определить важные параметры исследуемых систем, которые тесно связаны с составом вещества и его структурой на кристаллическом и молекулярном уровнях. Это открывает широкие возможности применения акустических методов для исследования и контроля дисперсных структур различного состава и состояния.

Решение этих задач встречает значительные затруднения, поскольку физико-механические свойства дисперсных систем, по-разному взаимодействующих с дисперсионной средой, изменяются в очень широких пределах, и также потому, что акустические параметры таких объектов изучены явно недостаточно.

При выполнении настоящей работы были поставлены следующие задачи: исследовать влияние концентрации дисперсной фазы и времени структурообразования на распространение упругих колебаний в дисперсных системах веществ, различных по кристаллохимическому строению, физико-механическим и физико-химическим свойствам и имеющих частицы различной формы и разных размеров; показать возможность изучения ультразвуковым методом наиболее простых - коагуляционных структур вод-

ных суспензий дисперсных материалов в широком диапазоне содержания твердой фазы.

Диссертационная работа состоит из пяти глав, изложенных на 132 страницах машинописного текста, списка цитируемой литературы и приложения.

## I.

В первой главе рассмотрены типы структур дисперсных систем и физико-механические характеристики коагуляционных структур. В понятие структуры дисперсных систем входит наличие пространственной сетки, образуемой сцеплением атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц. Такая структура представляет собой либо правильную пространственную решетку в кристаллических телах, либо более или менее упорядоченный каркас в эмульсиях, суспензиях, гелях, студнях и стеклообразных объектах. Структуры дисперсий определяются особенностями взаимодействия отдельных элементов твердой фазы друг с другом и с молекулами дисперсионной среды. По характеру связей между молекулами, макромолекулами, мицеллами, микрокристаллами они делятся на конденсационно-кристаллизационные и коагуляционные.

Конденсационно-кристаллизационные структуры могут возникать путем образования пространственных сеток при непосредственном срастании кристалликов возникающей новой фазы. Взаимодействие в них осуществляется по химическим связям. Такие структуры весьма прочны и после механического разрушения не восстанавливаются.

Образование же коагуляционных структур не связано с появлением новой фазы и такие системы являются как бы равновесными. Фиксирование частиц в узлах прерывной пространственной сетки наступает в результате аддитивности действия сил отталкивания, возникающих при перекрытии одноионно заряженных ионных слоев, и ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Б. В. Дерягина показал, что при некоторых условиях на потенциальной /или силовой/ кривой взаимодействия частиц, при сохранении барьера отталкивания, возникает на относительно далеком расстоянии от поверхности достаточно глубокий минимум. При малом объемном содержании твердой фазы образование коагуляционных каркасов происходит за счет фиксации микрообъектов во вторичном потенциальном минимуме. С увеличением содержания дисперсной фазы возрастает число контактов в единице объема, и взаимодействие между частицами осуществляется через тонкие остаточные прослойки вытесняемой жидкой дисперсионной среды /фиксация в первичном минимуме/. Толщина дисперсионной среды может настолько быть незначительной /порядка биомолекулярного слоя/, что не препятствует силам сцепления между частицами. Вместе с тем, такие равновесные прослойки дисперсионной среды настолько адсорбционно прочно связаны с поверхностью частиц, что не выдавливаются силами сцепления между ними. Чем тоньше эта прослойка, тем меньше ослабление молекулярных сил взаимодействия, тем прочнее структура.

Важнейшим явлением, с которым приходится встречаться при изучении дисперсных систем и коллоидов, является тиксотропия — способность коагуляционных систем, разрушенных при

механических воздействиях, постепенно восстанавливаться во времени до первоначальной прочности. Как указывает А.В.Думанский, тиксотропное восстановление структуры протекает вследствие действия внутренних сил системы. Обязательным условием тиксотропии является наличие следующих факторов: не слишком высокая прочность структуры и ее способность к остаточным деформациям, коллоидная фракция частиц дисперсной фазы, интенсивно участвующих в броуновском движении и играющих роль как бы коагуляционной склейки для грубо дисперсных частиц в единую структурную сетку, достаточно большое число твердых частиц вытянутой формы в единице объема среды, что облегчает построение пространственной сетки.

Вопрос о наличии пространственной структуры в теле решается с помощью измерения его механических свойств по картине развития деформации сдвига под действием постоянного напряжения, возрастающего от опыта к опыту. Судить о характере деформационных процессов, протекающих в системе, позволяют механические модели. В первом приближении реальную систему заменяют последовательными и параллельными совокупностями идеально упругих и вязких или пластично-вязких элементов.

Многочисленные исследования механических свойств структур водных дисперсий глин, проведенные П.А.Ребиндером, Ф.Д.Овчаренко, М.П.Боларовичем, Н.Н.Круглицким, С.П.Ничипоренко, показали, что процессы развития деформации во времени

$\epsilon = f(\tau)$  при постоянных напряжениях сдвига  $P$  хорошо описываются уравнением последовательно соединенных механи-

ческих моделей Максвелла-Шведова и Кельвина

$$\varepsilon' = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2 \tau}{\eta_2}} \right) + \frac{P - P_{K1}}{\eta_1} \tau,$$

где  $\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\alpha}$  - суммарная относительная деформация,  $\alpha$  - толщина слоя дисперсии, испытывающая деформацию сдвига. Как следует из приведенного уравнения, суммарная деформация, развивающаяся за время  $\tau$ , состоит из мгновенной упругой  $\varepsilon'_0 = \frac{P}{E_1}$ , эластической  $\varepsilon'_2 = \frac{P}{E_2} [1 - \exp(-\frac{E_2 \tau}{\eta_2})]$  и пластической  $\varepsilon'_1 \tau = \frac{P - P_{K1}}{\eta_1} \tau$  деформаций, различающихся между собой механизмом действия и длительностью развития. Мгновенная упругая деформация завершается в течение долей секунды и является обратимой. Она присуща твердой фазе дисперсии и возникает вследствие шарнирных поворотов частичек глинистых минералов относительно коагуляционных контактов и изгиба самих частичек. Развитие эластической деформации, также обратимой, продолжается 3-10 минут и затухает по логарифмической кривой. Эластическая деформация характерна не для самих частичек, а для образованной ими пространственной сетки. Она является результатом скольжения частичек глины друг относительно друга без разрыва коагуляционных связей и поэтому не сопровождается разрушением структуры. Пластическая деформация, развитие которой возможно при переходе через условный статический предел текучести, представляет собой течение массы с одновременным разрушением и восстановлением структуры и сохранением равновесия системы. В процессе пластической деформации происходит некоторое изменение ориента-



ции глинистых частиц, определяемое направлением действия формирующих систему сил.

Количественную оценку деформационного процесса дают параметры уравнения Максвелла-Шведова и Кельвина: модули сдвига  $E_1$  и эластической деформации  $E_2$ , наибольшая пластическая вязкость  $\eta_1$  и условный статический предел текучести  $P_{к_1}$ . При помощи этих параметров могут быть получены основные структурно-механические характеристики глинистых дисперсий: эластичность  $\lambda$ , статическая пластичность  $P_{к_1}/\eta_1$  и период релаксации  $\theta_1$ , а также условный модуль деформации  $E_\epsilon$ , определяющий энергетическую характеристику системы в целом. Однако, модельному анализу присущи недостатки: отсутствие соответствия с деформационными процессами в реальных телах, вследствие сложного молекулярного механизма последних, не укладывающегося в искусственные рамки простых моделей, и бессмысленность применения все более сложных моделей, так как они уводят все дальше от истинного механизма деформации исследуемых систем.

## II.

Во второй главе описаны физические и структурные свойства объектов исследования. В качестве объектов исследования были выбраны глины различного кристаллического строения /монтмориллонит, палыгорскит, гидрослюда Черкасского месторождения УССР /табл. I/, являющиеся типичными представителями коллоидных капиллярнопористых тел и образующие в водной среде коагуляционные структуры различной прочности и

Таблица 1.

Физические и физико-химические свойства глин Черкасского месторождения УССР.

Глинистый минерал	Форма частиц	Размеры частиц $\times 10^6$ и	Гидрофильность		Абсолютная величина набухания $\text{см}^3/\text{г}$	Структурно-сорбционные характеристики			
			$Q$ , $\text{кал}/\text{г}$	$A$ , %		$\delta$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$d$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$V_g$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$P$ , %
Монтмориллонит	Совершенно лишена огранки	0,03 - 0,3	17,8	17,3	0,42	1,82	2,70	0,26	32,6
Палыгорскит	Игольчатые кристаллы, имеющие цеолитоподобные каналы	по длине 0,2 - 0,5 по ширине 0,2 - 0,03 по толщине 0,005 - 0,01	25,4	24,3	0,74	1,82	2,42	0,42	24,8
Гидрослюда	Изометричная, округлая	0,2 - 0,3	13,3	12,7	0,14	-	2,53	0,18	-

Принятые обозначения:  $Q$  - теплота смачивания,  $A$  - количество связанной воды,  $\delta$  и  $d$  - кажущаяся и истинная плотность,  $V_g$  - предельный объем сорбционного пространства,  $P$  - общая пористость.

устойчивости. Тип кристаллической решетки, форма частиц, степень их окристаллизованности и способность к изоморфным замещениям глин определяют их физические и коллоидно-химические свойства, оказывающие существенное влияние на процессы коагуляционного структурообразования в глинистых дисперсиях.

Применение теории и методов физико-химической механики при исследовании водных дисперсий глинистых минералов позволяет судить о механизме структурообразования и закономерностях получения устойчивых тиксотропных систем, обладающих целым рядом важных практических свойств.

Для приготовления глинистых суспензий применяли метод пластифицирования. Методика приготовления образцов для исследований заключается в следующем: естественный отмыченный образец замачивали дистиллированной водой в количестве 20-25% веса глины и оставляли в эксикаторе над поверхностью воды. После двухсуточного выдерживания замоченный образец растирали в фарфоровой ступке пестиком с резиновым наконечником до образования однородного глинистого теста. Затем к полученной массе добавляли дистиллированную воду до образования дисперсии необходимой концентрации. Для полного диспергирования и равномерного распределения частиц во всем объеме суспензии полученную массу размешивали на механической мешалке с электрическим приводом в течении 4 часов. После этого определяли концентрацию суспензии весовым методом. Уруго-пластично-вязкие свойства дисперсии с неразрушенной структурой в нашей работе определялись методом тангенциаль-

ного смещения пластинки на приборах Вейлера-Рейбиндера и Толстого.

Данные структурно-механического анализа показывают, что с увеличением концентрации дисперсной фазы в водных суспензиях монтмориллонита происходит рост структурно-механических параметров: модулей сдвига и эластической деформации, условного статического предела текучести, наибольшей пластической вязкости и величины условного модуля деформации. Рост структурно-механических параметров и величины  $E_{\epsilon}$ , а также увеличение периода релаксации свидетельствует о том, что с повышением концентрации суспензий происходит тиксотропное упрочнение коагуляционной структуры и постепенный рост структурной устойчивости системы, т.е. способности ее не расслаиваться по высоте во времени. Снижение значений эластичности и статической пластичности также подтверждают, что с ростом содержания дисперсной фазы в суспензиях монтмориллонита /25-45% / стабильность системы повышается. С увеличением концентрации монтмориллонита наблюдается монотонное увеличение мгновенной упругой и уменьшение пластической и эластической деформаций /рис. 1а/.

Анализ изменения структурно-механических параметров и деформационных характеристик водных суспензий монтмориллонита с увеличением концентрации глинистого минерала приводит к выводу, что упрочнение пространственного структурного каркаса происходит за счет увеличения количества частиц в единице объема дисперсии и, соответственно, за счет увеличения

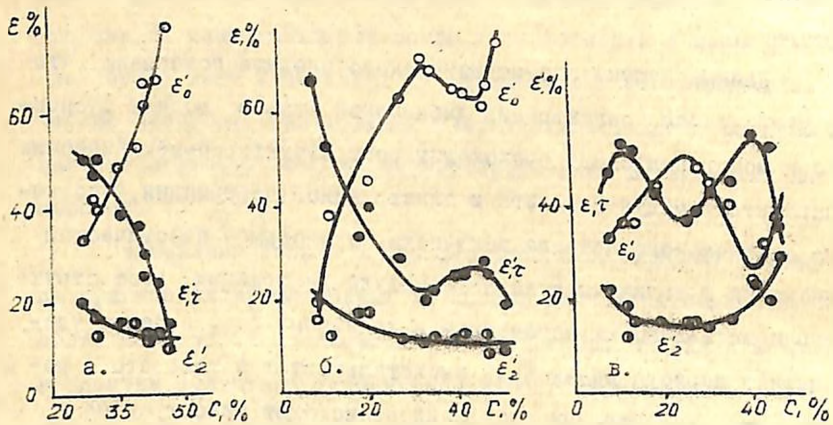


Рис. 1. Развитие деформационного процесса в водных суспензиях монтмориллонита (а), гидрослюда (б), палыгорскита (в).

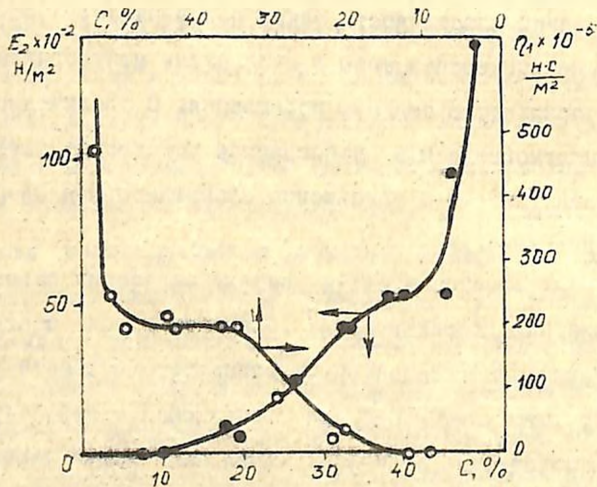


Рис. 2. Зависимость  $E_2$  и  $\eta_1$  водных суспензий гидрослюда от концентрации твердой фазы.

и усиления благоприятных коагуляционных контактов между ними.

В водных суспензиях гидрослюды также наблюдается монотонный рост модулей  $E_1$  и  $E_2$ , как в монтмориллонитовых суспензиях, но на кривых  $E_2 = f(C)$  наблюдается перегиб, и в этом же диапазоне концентраций / 32-42 % / имеется участок постоянства величины наибольшей пластической вязкости /рис.2/. Относительные мгновенные упругие деформации возрастают до концентрации твердой фазы  $\sim 35\%$ , затем несколько понижаются и при концентрациях свыше 45% опять наблюдается их повышение. Зависимость  $\epsilon'_t$  от концентрации также имеет минимум /  $C = 32\%$  / и максимум /  $C = 45\%$  / /рис.1б/. Эластическая деформация имеет тенденцию к некоторому понижению с увеличением содержания глинистого минерала в суспензии.

Повидимому, при концентрациях от 8 до 35% упрочнение структурного каркаса происходит за счет увеличения количества частиц в единице объема / увеличение энергии коагуляционного взаимодействия между частицами при уменьшении расстояния между ними/. При концентрациях больше 35% расстояние между частицами становится таким, при котором мелкие частицы оказываются в стесненных условиях и происходит налипание частиц малого диаметра на крупные с образованием агрегатов. При этом суммарное количество частиц и агрегатов в единице объема уже не увеличивается с увеличением концентрации, а может даже уменьшаться, чему и соответствует некоторое понижение  $E_0$  и увеличение  $\epsilon'_t$ . С ростом концентрации

твердой фазы от 35% до 45% расстояние между агрегатами практически не изменяется. Упругость структурного каркаса теперь будет обуславливаться как взаимодействием первичных частиц, так и образовавшихся агрегатов, что соответствует участку перегиба на кривых  $E_2 = f(C)$ . Дальнейшее возрастание  $E_2$ ,  $\eta_2$  и  $\epsilon'_2$  при концентрациях выше 45% можно объяснить увеличение количества агрегатов частиц в единице объема суспензии и их взаимодействием.

Из исследованных образцов дисперсии палыгорскита, благодаря удлиненной форме глинистых частиц, обладают наиболее упрочненным структурным каркасом. Учитывая форму частиц этого минерала, ход деформационных кривых /рис.1в/, можно объяснить следующим образом. При увеличении концентрации твердой фазы от 7% до 25%, также как и для дисперсий гидрослюда и монтмориллонита, наблюдается возрастание мгновенной упругой деформации, что связано, как и для двух предыдущих образцов, с увеличением числа благоприятных контактов между частицами при возрастании концентрации. Эластическая деформация несколько понижается до постоянного значения, что свидетельствует о завершении образования структурного каркаса в объеме дисперсии при концентрации твердой фазы 12% и дальнейшем его упрочнении. Это подтверждает и уменьшение пластической деформации.

Уменьшение пластической деформации продолжается до содержания твердой фазы в суспензии  $\sim 25\%$ , после чего начинается рост  $\epsilon'_2$  вплоть до  $C = 40\%$ . На этом же участке кон-

центраций наблюдается уменьшение мгновенной упругой деформации. Повидимому, благодаря игольчатой форме частиц палыгорскита, при концентрациях свыше 25% конфигурация сцепления между ними становится такой, что препятствует повороту их вокруг коагуляционных контактов / например, соединение трех частиц треугольником/. По нашему мнению, возможна также агрегация частиц. Но в связи с вытянутостью частиц агрегаты не являются компактными / как у гидрослюда/ и имеют довольно сложную геометрическую форму. Поэтому в указанном диапазоне концентраций нет участка постоянной вязкости, а наоборот, наблюдается резкое увеличение всех структурномеханических параметров и величины  $E_c$  / на 1,5-2 порядка/.

Дальнейшее возрастание  $E_c'$  и уменьшение  $E_c'\tau$  / при концентрациях выше 40% твердой фазы/, а также увеличение  $E_c'$  /  $C > 35\%$  /, по нашему мнению, объясняется взаимодействием агрегатов частиц и изменением расположения / ориентации/ их друг относительно друга.

### III.

В третьей главе на основе литературных источников рассматриваются современные представления о распространении ультразвуковых колебаний в дисперсных системах.

Теория распространения ультразвуковых волн в дисперсных средах при непосредственном контакте зерен диспергированного вещества довольно детально и разносторонне разработана и базируется на широком экспериментальном материале. Работами



Г.Хара, Ф.Гассмана, Д.Уайт, Р.Сенгбуш было показано, что модуль упругости капиллярнопористых тел можно рассчитать, используя выводы из контактной задачи теории упругости, которая впервые была решена Г.Герцем. Зная модуль упругости, можно, используя известное соотношение, получить теоретическое значение скорости распространения ультразвука.

Дисперсную среду с неоднородностями структурного характера можно уподобить в простейшем случае одномерной решетке — цепочке точечных масс, связанных между собой одинаковыми упругостями. Исследованиями Л.Бриллюэна было установлено, что в одномерной решетке для больших длин волн фазовая скорость распространения колебаний является величиной постоянной. С увеличением волнового числа фазовая скорость начинает уменьшаться и, в том случае, когда длина волны станет равной периоду решетки, т.е. расстоянию между соседними частицами, скорость распространения колебаний превращается в нуль. Частота, соответствующая этой длине волны, называется предельной или критической частотой решетки. Колебания с частотой выше критической будут затухать с расстоянием, причем характер движения отдельных частиц таков, что любые две соседние частицы колеблются в противофазе. Поэтому одномерная решетка может рассматриваться как фильтр низких частот. Проведенные нами расчеты показали, что величина предельной частоты для рыхлого кварцевого песка при достаточно малом затухании составляет всего десятки и сотни килогерц, т.е. находится в области низких ультразвуковых частот.

В случае отсутствия непосредственно о контакта между частицами дисперсной фазы / эмульсии, суспензии, аэрозоли / большинство экспериментальных зависимостей скорости ультразвука от ее концентрации можно описать формулой, выведенной из предположения аддитивности адиабатических сжимаемостей. Следует отметить, что теория хорошо согласуется с опытом только при малой концентрации взвешенных частиц, что связано, по видимому, с отсутствием учета взаимодействия между дисперсными частицами.

Учет сил взаимодействия между твердыми частицами В.В.Дзенис и В.Х.Лапса предлагают производить, представляя модуль упругости системы в виде двух членов  $L_{cp} = L_c + L_k$ , где  $L_c$  - суммарный модуль упругости в ненагруженной среде,  $L_k$  - модуль упругости каркаса за счет взаимодействия частиц твердой компоненты. В отличие от зернистой среды, рассматриваемой в геофизике, где упругость скелета  $L_k$  создается за счет давления выше лежащих слоев породы, в случае твердения вяжущих упругость контактов обуславливается силами взаимодействия между твердыми частицами, образующими коагуляционные, конденсационные или кристаллизационные контакты. Согласно принятой схеме при твердении вяжущих изменение скорости акустических волн обусловлено двумя факторами: изменением соотношения между объемными содержаниями компонентов в виду увеличения твердой фазы и испарения влаги, а также ростом упругости контактов при развитии физико-химических процессов гидратации.

В.Б.Пименовым показано, что используя скорости продольных и поперечных волн и динамический коэффициент Пуассона, можно достаточно надежно контролировать процессы формирования структуры бетона. Качественное соответствие в изменениях ультразвуковых и прочностных свойств почти во всех случаях наблюдается на ранних стадиях твердения. Для поздних стадий 3-28 дневного нормально-влажностного твердения это соответствие может нарушаться, так как происходит упрочнение уже образовавшейся коагуляционно-кристаллизационной структуры цементного камня, на которое акустические характеристики реагируют в значительно меньшей степени, чем прочностные. Кроме того, могут влиять и другие факторы: влажность, поровое пространство, при наличии которых скорости акустических волн и прочность изменяются по разному.

И.Г.Гранковским была разработана установка для измерения резонансных частот образцов минеральных вяжущих на различных этапах структурообразования. И.Г.Гранковским и Н.Н.Круглицким показано, что кинетика изменения резонансной частоты образца твердеющего бетона является чувствительной характеристикой структурных изменений в минеральном вяжущем с течением времени и при наличии различного рода добавок. Исследованиями авторов было установлено, что резонансная частота существенно возрастает только в системах, в которых могут образовываться более сильные связи, чем коагуляционные, что дает возможность определить возникновение в системе контактов кристаллизационного типа.

## IV.

Четвертая глава содержит описание лабораторной ультразвуковой установки для исследования распространения ультразвука в водных дисперсиях глинистых минералов в зависимости от концентрации твердой фазы и времени структурообразования.

Для исследования распространения упругих колебаний в водных суспензиях глины был выбран импульсный метод нескольких фиксированных расстояний. Ультразвуковая импульсная установка состоит из следующих блоков: измерительной камеры с смонтированным в нее термометром сопротивления для измерения температуры образца и прикрепленным к ее дну ультразвуковым излучателем; пьезоприемника и усилителя, к выходу которого подключены амплитудный дискриминатор и осциллограф; для измерений амплитуды прошедшего через образец ультразвукового импульса или ультразвуковой дефектоскоп, при помощи которого фиксировалось время прохождения сигнала в исследуемой среде; термостата для поддержания постоянной температуры окружающего образец воздуха. Толщина исследуемого образца, изменявшаяся в различных опытах от 50 до 150 мм, регистрировалась с помощью микрокатетометра. Как показал проведенный анализ для данной установки погрешность измерения скорости ультразвука при толщине образца 70 мм составляла 0,3%, а относительная погрешность коэффициента поглощения принимала значения от 30% при  $\alpha = 5 \text{ м}^{-1}$  до 8% при  $\alpha = 400 \text{ м}^{-1}$ .

При распространении ультразвуковых волн в водных суспензиях глинистых минералов необходимо, с одной стороны, из-

бежать коагуляции дисперсии под воздействием упругих волн, а с другой - исключить возможность разрушения образовавшейся коагуляционной структуры в объеме дисперсии. Проведенные расчеты показали, что при выбранном режиме работы ультразвукового излучателя / частота колебаний - 2,1 мгц, напряжение на излучателе 800 в / , распространяющаяся в образце звуковая волна не будет заметно изменять структуру дисперсной системы.

#### У.

Пятая глава посвящена описанию результатов экспериментального изучения распространения ультразвука в водных суспензиях глин в широком диапазоне концентрации твердой фазы.

Нами было изучено изменение коэффициента поглощения и скорости распространения ультразвука от времени структурообразования в дисперсиях исследуемых глин. Проведенные эксперименты показали, что коэффициент поглощения ультразвука в глинистых суспензиях уменьшается с увеличением времени структурообразования во всем исследованном диапазоне концентраций твердой фазы / 10-50 %/. Характерной особенностью его изменения является стабилизация  $\alpha$  через определенный промежуток времени. Так, для водных дисперсий гидрослюда / концентрация до 46%/, монтмориллонита / концентрация до 48% и палыгорскита / концентрация до 38% /  $\alpha$  стабилизируется через 8-12 часов покоя системы. При большем содержании твердой фазы в водной дисперсии время стабилизации коэффи-

циента поглощения несколько понижается: для дисперсий палыгорскита при концентрациях свыше 40% оно становится равным 4-6 часов, для гидрослюда /  $C = 46\%$  / - 2-4 часа, для монтмориллонита /  $C = 53\%$  / коэффициент поглощения ультразвука стабилизируется уже через час после начала структурообразования. Изменение коэффициента поглощения, по нашему мнению, можно объяснить разными условиями обтекания частичек глинистых минералов жидкостью при распространении ультразвуковой волны в водной дисперсии. В начальный момент, сразу после приготовления суспензии, дисперсия глинистого минерала имеет предельно разрушенную коагуляционную структуру. Частички глинистого минерала при распространении ультразвуковых возмущений ведут себя как не связанные частицы. По мере увеличения времени структурообразования образуются коагуляционные связи между отдельными частичками, т.е. наблюдается развитие и упрочнение коагуляционной структуры в глинистой суспензии. В этом случае условия обтекания жидкостью частичек суспензии изменяются, и относительное движение частичек глинистого минерала и жидкости приближается к одноосновному движению.

Зависимость скорости распространения ультразвука от времени структурообразования наблюдалось только при концентрациях выше определенной для каждого из исследуемых образцов / для водных суспензий гидрослюда и монтмориллонита при содержании твердой фазы выше 39,0 %, палыгорскита - 34,0 %/.

Значения скорости распространения ультразвука, также как и значения коэффициента поглощения, стабилизируются через определенный промежуток времени выдержки системы. Уменьшение  $\alpha$  и возрастание  $\bar{v}$  с изменением времени структурообразования для глинистых дисперсий связано с явно выраженным во времени тиксотропным упрочнением образующейся коагуляционной структуры.

Результаты экспериментальных измерений коэффициента поглощения ультразвуковых волн в исследованных водных суспензиях представлены на рис. 5. Измерения коэффициента поглощения показали, что при малых концентрациях твердой фазы  $\alpha$  возрастает по линейному закону с увеличением содержания глины в дисперсии. Экспериментальная зависимость  $\alpha$  от  $C$  хорошо описывается известным теоретическим выражением, если принять, что частички твердой фазы представляют собой сферы с радиусами: для гидрослюда -  $0,5 \cdot 10^{-7}$  м; монтмориллонита -  $0,55 \cdot 10^{-7}$  м и палыгорскита -  $0,65 \cdot 10^{-7}$  м / кривые 3 на рис. 3, и поглощение в глинистых суспензиях определяется в основном вязкими потерями. Однако линейная зависимость коэффициента поглощения ультразвука от концентрации сохраняется лишь до определенного содержания дисперсной фазы / гидрослюда и монтмориллонит - 40%, палыгорскит - 35%. В дальнейшем коэффициент поглощения растет значительно быстрее изменения содержания твердой фазы.

Отклонение значений коэффициента поглощения от линейной зависимости при возрастании содержания глинистого минерала в суспензии можно объяснить, повидимому, возможным объединением

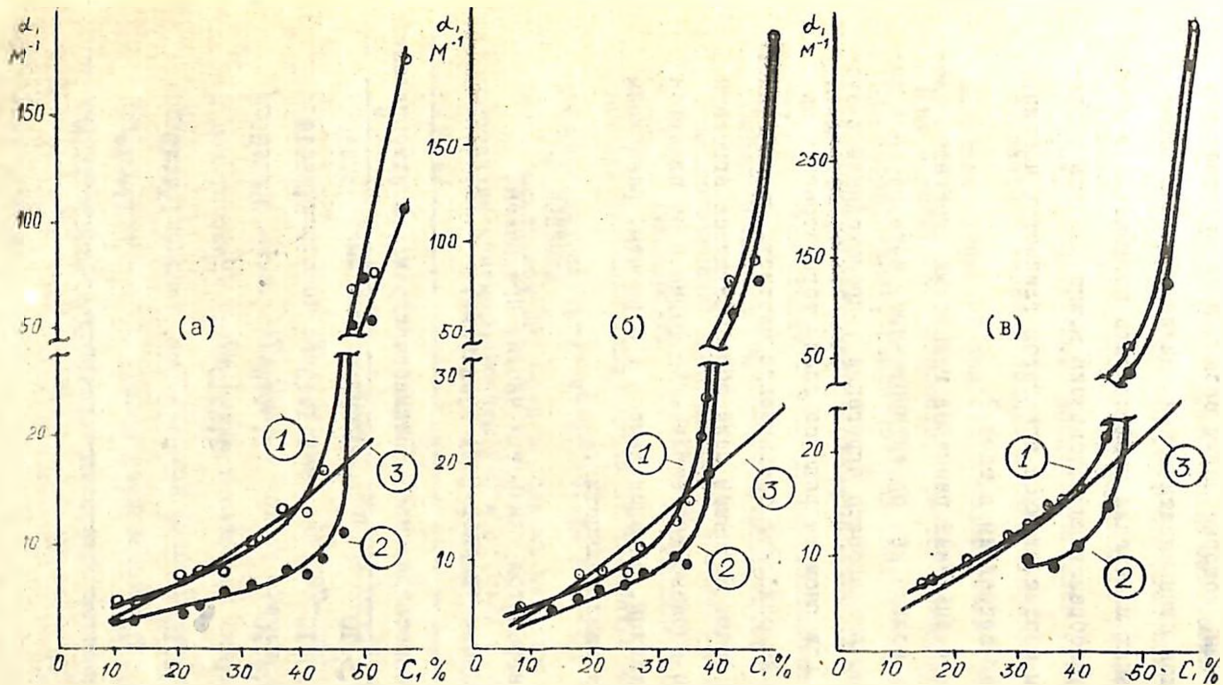


Рис.3. Зависимость коэффициента поглощения ультразвука от концентрации твердой фазы / а - гидрослюда, б - палигорскит, в - монтмориллонит, 1 -  $\tau = 0$  час, 2 -  $\tau = 24$  часа, 3 - расчетная кривая /.



частиц в агрегаты, которые ведут себя при распространении упругих волн как одна кинетическая единица. На основании экспериментальных измерений коэффициента поглощения в момент начала структурообразования суспензии можно оценить эффективные размеры образовавшихся агрегатов глинистых частиц. Данные расчетов приведены в табл.2.

Приведенные значения размеров глинистых агрегатов следует принимать только как ориентировочные, которые лишь качественно описывают процесс агрегации, происходящий в суспензиях глин. При расчете радиуса глинистого агрегата мы принимаем его за сплошную сферическую частицу, имеющую плотность твердой фазы. На самом деле образовавшиеся агрегаты имеют довольно сложные геометрические формы и не являются сплошными / частицы, объединившиеся в агрегаты, разделены тонкими прослойками жидкости/.

Таблица 2.

Радиусы агрегатов глинистых частиц при разных концентрациях твердой фазы суспензии.

С, %	Гидрослюда, м	Пальгорскит, м	Монтмориллонит м
35	$0,5 \cdot 10^{-7}$	$0,65 \cdot 10^{-7}$	$0,55 \cdot 10^{-7}$
40	$0,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$0,55 \cdot 10^{-7}$
45	$0,6 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$0,65 \cdot 10^{-7}$
47,5	-	$2,6 \cdot 10^{-7}$	-
50	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-	$1,1 \cdot 10^{-7}$
55	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-	$1,9 \cdot 10^{-7}$

Результаты экспериментальных измерений скорости распространения ультразвука для исследованных водных дисперсий различной концентрации представлены на рис.4. Как видно из представленных данных, концентрационная зависимость скорости ультразвука имеет довольно сложный характер. Для всех исследованных суспензий при малых содержаниях твердой фазы наблюдается уменьшение скорости с ростом концентрации дисперсии. При определенной, различной для разных глинистых минералов, концентрации наблюдается минимум скорости / гидрослюда - 41,5 %, палыгорскит - 34,0 %, монтмориллонит - 36,5 %/. При больших концентрациях скорость возрастает, достигая максимального значения при следующих значениях: гидрослюда - 47,5 %, палыгорскит - 44,0 %, монтмориллонит - 53,5 %. Зависимость скорости ультразвука от концентрации для предельно упроченных структур имеет тот же характер с несколько сдвинутым минимумом скорости в область меньших концентраций для суспензий монтмориллонита /  $C = 33,0 \%$  / и гидрослюды /  $C = 35,0 \%$  /.

На основании экспериментальных значений скорости ультразвука нами были рассчитаны сжимаемости глинистых дисперсий в зависимости от концентрации твердой фазы /рис.5/. Как видно из графиков, сжимаемости водных суспензий монтмориллонита и палыгорскита имеют четко выраженный линейный участок до объемной концентрации твердой фазы: монтмориллонит - 22%, палыгорскит - 19%. Кривая зависимости  $\beta$  от концентрации для дисперсий гидрослюды несколько отклоняется от линейной

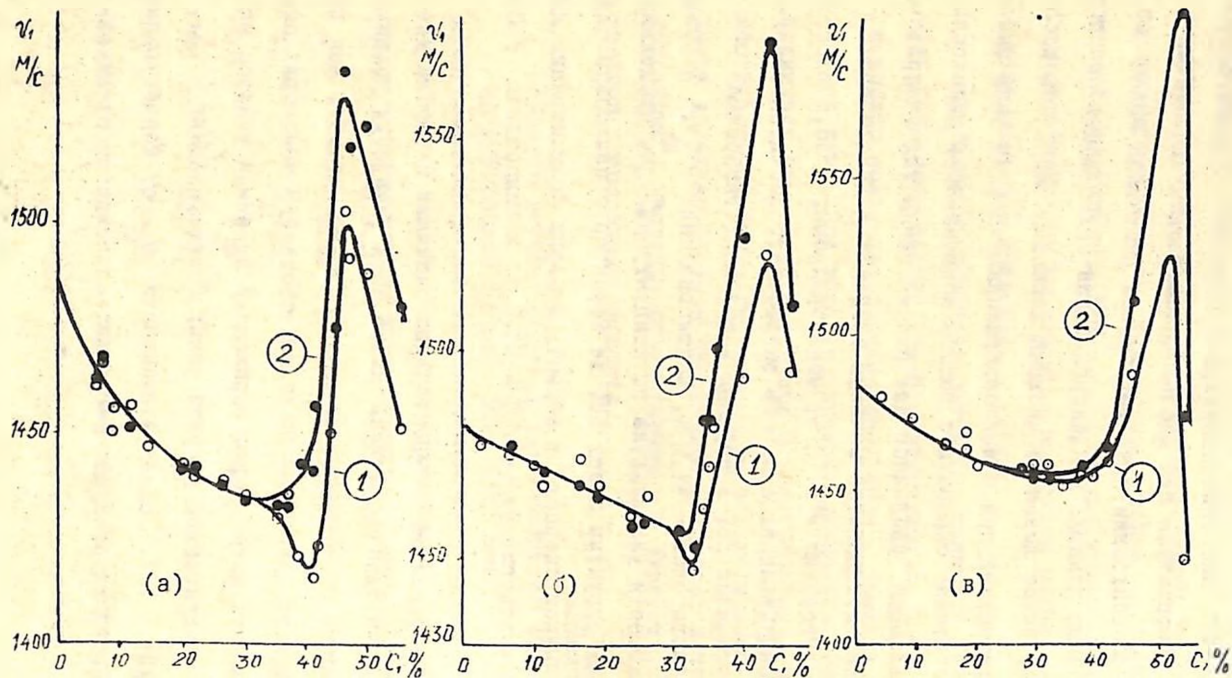


Рис. 4. Зависимость скорости распространения ультразвука от концентрации твердой фазы / а - гидрослюда, б - палыгорскит, в - монтмориллонит, 1 -  $\tau = 0$  час, 2 -  $\tau = 24$  часа /.

зависимости при значении  $\varphi = 5\%$ . При больших концентрациях сжимаемость суспензий глинистых минералов резко снижается и достигает минимума для монтмориллонита при  $\varphi = 29\%$ , или стабилизируется для палыгорскита при концентрациях выше 24% и гидрослюда – выше 26%. Таким образом, экспериментальное исследование сжимаемости водных дисперсий показывает, что суспензии глин не являются идеальными смесями, для которых сохраняется принцип аддитивности сжимаемостей во всем диапазоне концентраций.

Используя экспериментальные значения сжимаемостей дисперсий на линейном участке зависимости их от объемной концентрации, можно рассчитать сжимаемость твердой фазы суспензии. Попытка расчета сжимаемости частиц монтмориллонита привела к отрицательным значениям скорости ультразвука в твердой фазе дисперсии. Это возможно лишь в том случае, когда сжимаемостью, отличной от сжимаемости дистиллированной воды обладает объем, больший чем объем дисперсной фазы. Числовой расчет количества воды, обладающей сжимаемостью равной нулю, привел к значениям, близким к количеству адсорбированной влаги данным глинистым минералом. Таким образом, при изучении распространения ультразвука в водных суспензиях исследованных минералов, необходимо учитывать различные сжимаемости для адсорбированной и свободной влаги в системе.

Рассмотрим причины, которые приводят к наблюдаемой зависимости скорости распространения ультразвука в водных суспензиях глинистых минералов от содержания дисперсной фазы.

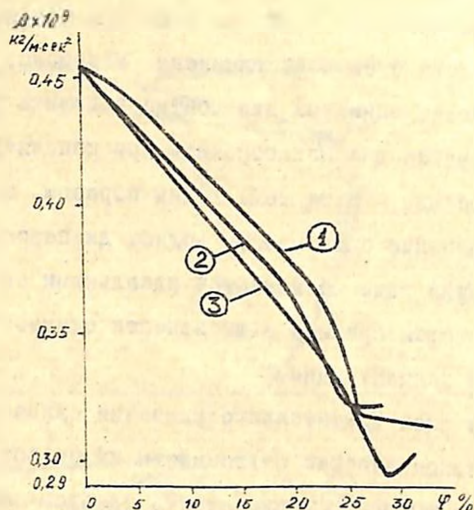


Рис. 5. Зависимость сжимаемости суспензии от объемного содержания твердой фазы / 1 - гидрослюда, 2 - палыгорскит, 3 - монтмориллонит /.

В настоящее время установлено, что между дисперсными частицами могут действовать различные по своей природе силы отталкивания, обуславливающие стабилизацию системы, и силы притяжения, определяющие процессы агрегации на близких и далеких расстояниях.

При рассмотрении силового взаимодействия между глинистыми частицами мы ограничились рассмотрением электроповерхностных равновесных сил и молекулярных сил Ван-дер-Ваальса-Лондона. Предполагая кубическую укладку сферических частиц глинистого минерала в водной суспензии и рассматривая одно-

мерную цепочку, можно записать выражение для скорости ультразвука в дисперсии:

$$v^2 = \frac{\lambda_c + \lambda_k}{\rho},$$

где:  $\lambda_c$  - линейный модуль ненагруженной системы,  $\lambda_k$  - представляет собой сумму линейных модулей упругости  $\lambda_i$  и  $\lambda_m$ , обусловленных электростатическими силами отталкивания и молекулярными силами притяжения.

Рассматривая парное взаимодействие частиц модули  $\lambda_i$  и  $\lambda_m$  можно рассчитать по следующим формулам:

$$\lambda_i = \frac{d^2 U_i}{dR^2} = -2\pi \epsilon \epsilon_0 z \psi_0^2 \alpha^2 \frac{e^{\alpha(R-2z)}}{[1 + e^{\alpha(R-2z)}]^2},$$

$$\lambda_m = \frac{d^2 U_m}{dR^2} = \frac{32}{3} A \frac{7R^2 z^6 - 12z^8}{R^4 (R^2 - 4z^2)^3},$$

$$U_i = 2\pi \epsilon \epsilon_0 z \psi_0^2 \ln [1 + e^{\alpha(R-2z)}],$$

$$U_m = -\frac{A}{6} \left( \frac{2z^2}{R^2 - 2z^2} + \frac{2z^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4z^2}{R^2} \right),$$

где:  $\epsilon$  - относительная диэлектрическая постоянная дисперсионной среды,  $\psi_0$  - потенциал поверхности твердой фазы,  $z$  - радиус частиц,  $\alpha$  - параметр Дебая /величина обратная толщине двойного электрического слоя/,  $R$  - расстояние между центрами частиц,  $A$  - постоянная Гаммакера.

Нами был рассчитан модуль  $\lambda_k = \lambda_i + \lambda_m$  для парного взаимодействия частиц различного радиуса при значениях пос-

тоянной Гамакера  $2 \cdot 10^{-19}$  дж, потенциала поверхности частиц -  $40 \text{ мВ}$  и значении параметра Дебая для дистиллированной воды  $10^7$  и при различном расстоянии между центрами частиц. Данные расчетов приведены на рис.6. Анализ кривых показывает, что суммарный модуль  $\lambda_k$ , а следовательно, сжимаемость суспензии и скорость распространения ультразвука в ней являются сложными функциями как объемной концентрации дисперсной фазы, так и размеров твердых частиц.

Зависимость сжимаемости водных суспензий от содержания глинистого минерала с учетом сил взаимодействия между частицами представлена на рис. 7 / все кривые построены в относительных единицах, плотность суспензии рассчитывалась как для дисперсий гидрослюда/. Кривая 1 представляет собой сжимаемость идеальной суспензии, подчиняющейся правилу аддитивности сжимаемостей компонент. Если учесть суммарный модуль коагуляционной структуры, обусловленный силами электростатического отталкивания и молекулярного притяжения, то сжимаемость будет изменяться по кривой 2. Как видно из приведенных кривых, сжимаемость дисперсии при содержании твердой фазы 8% максимально отклоняется от прямолинейной зависимости, при дальнейшем росте концентрации отклонение от идеальной зависимости уменьшается и при значении  $\varphi = 18\%$  значения сжимаемостей совпадают. Дальнейшее увеличение дисперсной фазы приводит к резкому уменьшению сжимаемости. Учитывая, что при объемных концентрациях свыше 20%, мы предположили возможность агрегации частиц /табл.2/ и используя зависимость моду-

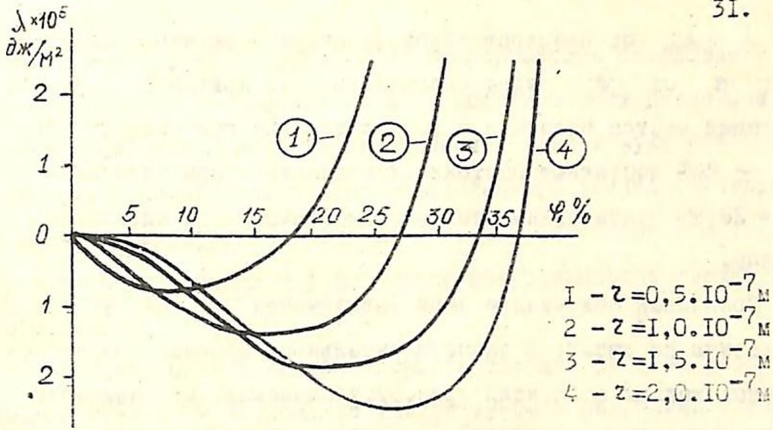


Рис. 6. Зависимость модуля коагуляционной структуры от объемного содержания твердой фазы.

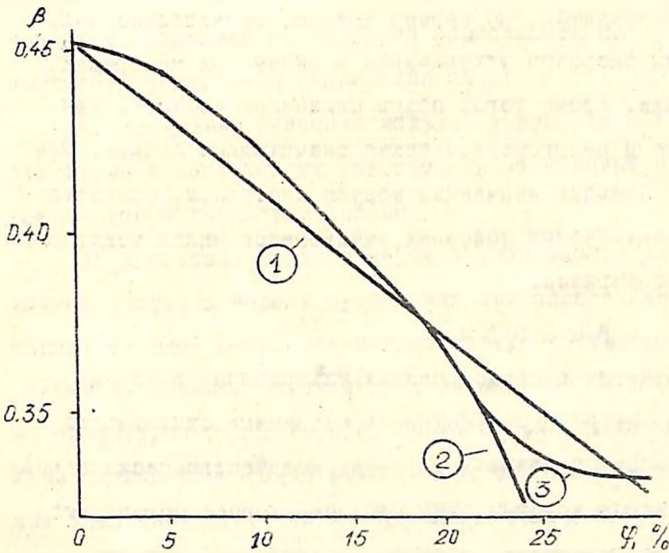


Рис. 7. Зависимость сжимаемости суспензии от объемной концентрации твердой фазы.



ля  $\lambda_1 + \lambda_m$  от размеров образовавшихся агрегатов, зависимость  $\beta$  от  $\varphi$  будет соответствовать кривой 3. С учетом агрегации частиц значения  $\beta$  суспензии при концентрациях  $\sim 26\%$  достигают постоянных значений и при значении  $\varphi = 28,8\%$  опять становится равным сжимаемости идеальной системы.

Сравнивая полученную нами зависимость  $\beta$  от  $\varphi$ , представленную на рис.7, с экспериментальными кривыми для исследованных водных суспензий /рис.5/, убеждаемся, что наиболее близко теоретической кривой соответствует зависимость  $\beta$  от  $\varphi$  для дисперсий гидрослюды. Линейная зависимость  $\beta$  от концентрации твердой фазы для суспензий палыгорскита и монтмориллонита объясняется, по нашему мнению, значительно большими значениями скорости ультразвука в указанных минералах, чем в гидрослюде. Кроме того, объем связанной жидкости для монтмориллонита и палыгорскита также значительно больше. Все это приводит к большим значениям модуля системы, и, соответственно, при прочих равных условиях уменьшается вклад модулей коагуляционного каркаса.

#### В Ы В О Д Ы :

1. При изучении распространения ультразвука в водных суспензиях глин необходимо учитывать различные сжимаемости связанной и свободной влаги в системе. Количество несжимаемой влаги, определяемое акустическим методом, хорошо согласуется с результатами определения адсорбированной воды методом термограмм сушки.

2. В результате проведенных экспериментов установлено, что коэффициент поглощения во всем исследованном диапазоне концентраций и скорость распространения ультразвука при содержаниях твердой фазы больше определенного значения зависят от времени структурообразования системы. Это связано с явно выраженным тиксотропным упрочнением коагуляционной структуры суспензий.

3. Изучено влияние концентрации твердой фазы на скорость распространения и поглощение ультразвуковых колебаний в водных суспензиях глин. Показано, что при некоторых концентрациях, характерных для данного образца глинистой дисперсии, наблюдается резкое отклонение коэффициента поглощения и сжимаемости суспензии от линейной зависимости при увеличении объемного содержания дисперсной фазы.

4. Рассчитаны значения модулей упругости коагуляционной структуры и показана их зависимость от концентрации твердой фазы и формы глинистых частиц.

5. Высказано предположение о возможности агрегации глинистых частиц в водных суспензиях при определенных концентрациях твердой фазы. Это предположение подтверждается как резким изменением акустических параметров, так и результатами структурно-механического анализа глин, выполненного методами физико-химической механики. На основании экспериментальных измерений скорости и поглощения ультразвука оценены эффективные радиусы образовавшихся глинистых агрегатов и показано, что их размеры зависят от формы глинистых частиц.

6. Зависимость сжимаемости суспензии от концентрации твердой фазы, полученную экспериментально, можно объяснить на основании предложенной модели дисперсии с учетом электроповерхностных сил отталкивания и молекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса-Лондона.

Отдельные части работы докладывались на:

1. XIII, XIV Межвузовских научных конференциях по применению ультразвуки к исследованию вещества, Москва, 1969, 1972 гг.

2. XXIV, XXV, XXVI научных конференциях профессорско-преподавательского состава Киевского технологического института легкой промышленности /КТИЛП/. 1972, 1973, 1974 гг.

3. III Республиканской конференции по научным основам получения и применения промывочных жидкостей и тампонажных растворов, Львов, 1974 г.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. М.Ф.Казанский, Н.Н.Круглицкий, Л.Н.Белый, В.Ю.Третинник, В.В.Симуров, Б.Н.Стадник, Изучение распространения ультразвуковых колебаний в водных суспензиях черкасской гидрослюды, Химическая технология, 6, 10, 1971.

2. Б.Н.Стадник, М.Ф.Казанский, Л.Н.Белый, Влияние пористой структуры на распространение ультразвука в модельных капиллярно-пористых телах, ИФБ, 22, 5, 933, 1972.

3. Л.Н.Белый, М.Ф.Казанский, В.Ю.Третинник, В.В.Симуров, С.В.Борщевская, Влияние концентрации дисперсной фазы на структурообразование и устойчивость глинистых дисперсий, Украинский химический журнал, 39, 6, 626, 1973.

4. Л.Н.Белый, Н.Н.Круглицкий, Поглощение ультразвука в водных дисперсиях глинистых минералов, в сб. "Поверхностные явления в дисперсных системах", вып. 3, 1974 г., стр. 4.

5. Л.Н.Белый, М.Ф.Казанский, В.В.Симуров, Б.Н.Стадник, Сжимаемость водных суспензий глинистых минералов, в сб. Научные основы получения и применения промывочных жидкостей и тампонажных растворов, (Материалы III Республиканской конференции, Львов, 1974 г.) часть 2, 1974, стр. 199.

БФ 38574      17/12-1974г.      Зак. №4175-200

Тип. УПД.      г. Киев      ул. Кирова, 12/-2