

УДК: 66.017:544.778.4

DOI 10.36910/775.24153966.2022.73.9

І.А. Мороз, В.Я. Шемет
Луцький національний технічний університет

ОСОБЛИВОСТІ ПРОНИКНЕННЯ РІДИН В ПОРОШКОВІ МАТЕРІАЛИ

Встановлено теоретичний зв'язок між природою рідини, у якій формуються дисперсні системи на основі порошків, та відносною глибиною проникнення її проникнення у порошковий матеріал. Розглянуто особливості формування просторової структури у порошкових матеріалах. Під час внесення порошків у рідке середовище відбувається руйнування агрегатів частинок порошку. Спочатку рідина розтікається по поверхні порошку та утворює області замкнутого повітря в середині агрегату, а потім проникає в агрегати частинок під впливом капілярних сил.

Ключові слова: порошки, топологічна структура, руйнування агрегатів, дисперсійне середовище, змочування.

І.А. Мороз, В.Я. Шемет

ОСОБЕННОСТИ ПРОНИКНОВЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Установлена теоретическая связь между природой жидкости, в которой формируются дисперсные системы на основе порошков, и относительной глубиной проникновения в порошковый материал. Рассмотрены особенности формирования пространственной структуры в порошковых материалах. При внесении порошков в жидкую среду происходит разрушение агрегатов частиц порошка путем растекания жидкости по поверхности порошка, образования участков замкнутого воздуха и проникновения жидкости в агрегаты от воздействия капиллярных сил.

Ключевые слова: порошки, топологическая структура, разрушение агрегатов, дисперсионная среда, смачивание.

I.A. Moroz, V.Ya. Shemet

FEATURES OF LIQUIDS PENETRATION IN POWDER MATERIALS

Establishment of features and regularities of penetration of liquids into powder materials. Studies have shown that highly dispersed powders in air are in an aggregated state. Primary particles with a radius of 0.12 to 6.3 nm have the greatest ability to aggregate. The introduction of powder materials into the liquid dispersion medium allows to weaken the interparticle interaction in the system and thus reduce the number of aggregated particles due to re-dispersion.

The destruction of aggregates of particles formed in the air in two stages. In the first stage of destruction, the liquid spreads on the surface of the powders and areas of closed air between the particles are formed. The condition for spreading the liquid on the surface of the powder is wetting the powder with liquid. The rate of liquid penetration into the powder pores depends on the combined effect of the characteristics of the liquid and the dispersion phase, in particular the viscosity and density of the liquid dispersion medium, as well as the surface tension

Key words: powders, topological structure, destruction of aggregates, dispersion medium, wetting.

Постановка проблеми. Надзвичайно важливою проблемою сучасного матеріалознавства є створення матеріалів із заданими властивостями, які не властиві для природних матеріалів. Для вирішення цієї задачі, зокрема для створення композитних матеріалів, металокераміки, функціональної кераміки тощо, необхідно використовувати багатокомпонентні та багатофазні системи [1]. Доволі перспективними є багатокомпонентні системи на основі порошків.

З фізико-хімічної точки зору порошки є доволі специфічними об'єктами їх не можна розглядати лише як просту сукупність твердих частинок у повітрі чи іншому газі. Суттєвий вплив на властивості порошків має висока концентрація твердої фази, наявність високорозвиненої міжфазної поверхні і, відповідно, поверхневих явищ [2]. Розмір частинок твердої фази у порошках буде визначати величину міжчастинкової взаємодії (здатність до агрегування). Зазвичай порошки на повітрі перебувають в агрегованому стані.

Сухе замішування шихти для формування порошкових матеріалів, зважаючи на високу агрегованість вихідних порошків, призводить до утворення неоднорідної структури матеріалу та неможливості досягнути відтворюваності його властивостей під час повторного формування. Тому шихту для порошкового матеріалу формують переважно у рідкому середовищі. У цьому випадку послаблюються міжчастинкові взаємодії і порошки починають повторно диспергуватися (редиспергуватися) та утворювати більш однорідні структури [3]. Для того аби вирішити проблему однорідності порошкових матеріалів необхідно імплементувати цілу низку компромісних рішень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблема агрегування і дезагрегування частинок є надзвичайно важливою як з погляду матеріалознавства так і з точки зору колоїдної хімії, оскільки порошки у будь-якому середовищі можна розглядати як дисперсні системи. Головний підхід до підвищення стійкості дисперсних систем, який полягає у зменшенні розміру частинок дисперсної фази, не реалізується повною мірою, коли розміри дисперсних частинок є меншими 10 мкм. Уявлення про стійкість дисперсних систем розвинулися у теорії ДЛФО. Також відома залежність між стійкістю дисперсних систем на основі порошків і щільністю упаковки цих частинок в седиментаційних осадах [4]. Однак, всі вище згадані дослідження стосувалися систем з низькою концентрацією твердої фази. Сучасні системи для створення порошкових матеріалів є високонцентрованими (пасти, гелі тощо) і подібні теорії стійкості для них повністю не розроблені. Останнім часом з'явилась ціла низка досліджень, які вивчають зв'язок між стійкістю дисперсних систем і структурою осадів, які вони утворюють [5, 6]. Порошкові структури, які утворюються під час внесення вихідних порошків у рідке дисперсійне середовище, є доволі динамічними і складними для прогнозування. Тому регулювати однорідність і відтворюваність таких

структур досить важко. Проміжні структури, які утворюються під час внесення порошків у рідке середовище, доволі складні і недостатньо вивчені. Питання регулювання властивостей суспензій обговорювалися в багатьох роботах, в яких вивчалася дія таких факторів, як: зміна дисперсності [7], поверхнево-активних речовин [8], рН середовища, йонної сили, природи дисперсійних середовищ [9] тощо.

Постановка завдань. Метою даної роботи є встановлення теоретичного зв'язку між фізико-хімічною природою дисперсного середовища, у якому формуються системи на основі порошків, та руйнуванням агрегатів з первинних частинок порошку, внаслідок просочування рідкого середовища у пори структур з агрегованих частинок.

Викладення основного матеріалу. У роботі [10] встановлено, що зазвичай первинні частинки порошків у повітрі формують агрегати, оскільки міжчастинкова взаємодія у системі висока.

Агрегованість первинних частинок у вихідних порошках можна оцінити за коефіцієнтом агрегації

$$S = \frac{|V_A|}{V_B + V_C}, \quad (1)$$

де V_A – енергія молекулярного притягання частинок; V_B – кінетична енергія броунівського руху частинок; V_C – зміна потенціальної енергії частинок під час їх руху в межах сили притягання.

Якщо $S < 1$, то частинки не схильні до зчеплення, а при $S > 1$ вони злипаються. Збільшення коефіцієнта S свідчить про інтенсифікацію процесів агрегації в порошках. Очевидно, що порошки з високими значеннями коефіцієнта агрегації складаються з агрегатів первинних частинок, які повністю або частково руйнуються під час змішування з рідинами.

На підставі визначення коефіцієнта агрегації (1) автори [10] проаналізували умови агрегації частинок і показали, що дисперсні частинки агрегуються, якщо їх діаметр знаходиться в межах від

$$d_{\min} = \frac{24H_0kT}{A} \quad \text{до} \quad d_{\max} = \left(\frac{6kT}{\pi g \rho H_0} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

де k – константа Больцмана, T – температура, A – константа Гамакера, g – прискорення сили земного тяжіння, ρ – густина дисперсних частинок, H_0 – рівноважна відстань між частинками.

За формулами (2) можна обчислити розміри агрегатів первинних частинок на повітрі, враховуючи, що густина порошків, які використовують в порошкових технологія, коливається в межах від 2 до 6 г/см³. Константа Гамакера для порошків на повітрі лежить у межах від 3,5 до 10 кТ, Рівноважна відстань між частинками порошків набуває значень від 0,2 нм до 1 нм.

Отож, діаметри первинних частинок у більшості порошків для створення порошкових матеріалів у повітряному середовищі складають від 0,24 до 12,6 нм. Відповідно частинки з таким діаметром можуть утворювати різні за розміром агрегати: від кількох частинок в утворення до максимально можливої кількості.

Під час формування шихти порошки вносять у рідину з подальшим перемішуванням протягом певного часу до встановлення динамічної рівноваги. Під час цієї операції у системі відбуваються одночасно два паралельні процеси: з однієї сторони агрегати порошку, які сформувалися на повітрі, починають руйнуватися до менших угруповань чи, навіть, первинних частинок, а з другої сторони – утворені дрібніші угруповування чи частинки починають повторно укрупнюватися. Процеси повторного укрупнення можуть відбуватись, якщо утворена система є нестабільною.

Руйнування агрегатів первинних частинок починається із розтікання рідини по поверхні порошкового матеріалу. Внаслідок високої швидкості розтікання рідини по поверхні утворюються капсульовані ділянки порошку з повітрям. Розтікання рідини під дією капілярних сил відбувається лише тоді, коли порошки добре змочуються рідиною.

Якщо розглядати розтікання рідини по поверхні порошків, як її рух у горизонтальних капілярах, то цей процес можна описати рівнянням [5]:

$$\frac{d^2l}{dt^2} + \frac{1}{l} \left(\frac{dl}{dt} \right)^2 + a \frac{dl}{dt} - \frac{b}{l} = 0, \quad (3)$$

де $a = \frac{32\eta}{\rho d_k^2}$, $b = \frac{4(\sigma_{mz} - \sigma_{mp})}{\rho d_k} = \frac{4\sigma \cos \theta}{\rho d_k}$; η , ρ – в'язкість та густина дисперсійного середовища відповідно; d_k , l – діаметр і довжина проникнення рідин у капіляри відповідно, θ – кут змочування порошку відповідною рідиною, $\sigma_{пг}$, $\sigma_{тг}$ – поверхневий натяг на межі тверде тіло–газ, тверде тіло–рідина.

Після розв'язання диференційного рівняння (3) отримаємо:

$$l^2 = \frac{2b}{a} \left(t + \frac{\exp(-at) - 1}{a} \right). \quad (4)$$

Як видно з рівняння (4), глибина проникнення рідини у капіляри залежить від параметрів b і a за умови, що радіус капілярів однаковий та час сталий. Відповідно глибина проникнення рідини буде визначатись такими фізико-хімічними характеристиками середовища як: густина та в'язкість рідини, поверхневим натягом на межі розділу фаз рідина – тверде тіло, кутом змочування твердої фази відповідною рідиною. Зростання співвідношення b/a сприяє зростанню швидкості проникнення рідини у капіляри і тим більша ймовірність, що утворюються капсульовані ділянки порошку з повітрям. Визначальним фізико-хімічним чинником співвідношення параметрів b/a є поверхневий натяг. Чим вище значення поверхневого натягу рідини, тим менший ступінь диспергування порошку на цьому етапі. Тому, для

отримання більш диспергованих систем, потрібно використовувати рідкі дисперсійні середовища з низьким значенням поверхневого натягу.

Після первинного розтікання рідини і утворення капсул порошку з повітрям починається поступове проникнення рідкого середовища в утворені капсули порошку з повітрям. Частинки в середині агрегату поступово змочуються рідиною, послаблюються міжчастинкові взаємодії і агрегат починає розпадатися. Величину проникнення рідини в середину агрегату можна знайти за наступним рівнянням:

$$\frac{l}{L} = \frac{1}{1 + \frac{d_0 P_0}{4\sigma \cos \theta}}, \quad (5)$$

де L – максимальна довжина капіляра в середині агрегату, P_0 – атмосферний тиск.

З рівняння (5) видно, що у випадку повного змочування та за умови однакових розмірів капілярів й сталого тиску, величина проникнення рідини в середину агрегату тим більша, чим більший поверхневий натяг на межі розділу фаз.

Зважаючи на вище поданий аналіз, повторне диспергування порошоків у рідкому середовищі залежить від балансу сил як на етапі розтікання рідини по поверхні порошоків і утворення капсульованих ділянок порошку з повітрям, так і на етапі проникнення рідини в середину агрегатів.

Розтікання рідини по поверхні порошоків визначається цілим комплексом фізико-хімічних характеристик дисперсійного середовища та дисперсної фази. Під час проникнення рідини в середину агрегату визначальним чинником є величина поверхневого натягу.

Висновки. Встановлено, що більшість порошоків, які використовують у порошкових технологіях, перебувають у вигляді агрегатів різного розміру у повітряному середовищі. Розмір первинних частинок в агрегатах коливається в межах від 0,24 до 12,6 нм. Внесення порошоків у рідке дисперсійне середовище сприяє повторному диспергуванню порошоків за рахунок протікання двох послідовних процесів: розтікання рідини по поверхні порошоків і утворення капсул порошку з повітрям та проникнення рідини в середину агрегату.

Результати дослідження можуть бути використані для регулювання агрегативно-деагрегативних процесів у порошкових матеріалах за рахунок підбору найбільш оптимального за фізико-хімічними характеристиками дисперсійного середовища. Регулювання міжчастинкової взаємодії у порошках за рахунок зміни рідкого середовища дозволить покращити однорідність порошкової шихти, зменшити температуру термічної обробки та збільшити відтворюваність властивостей порошкових матеріалів.

Список використаних джерел:

1. Masuda H Powder Technology Handbook. N.Y. : CRC Press, 2006. 889 p.
2. Bansal N.P. Handbook of Ceramic Composites. Berlin/New York: Springer-Verlag, 2005. 398 p.
3. Yaremko Z.M., Tkachenko N.H., Bellmann C., Pich A. Redispersion of TiO₂ particles in aqueous solutions. J. Colloid and Interface Sci. 2006. Vol. 296. № 2. p. 565-571.
4. Nelson D. Dispersing Powders in Liquids. Amsterdam: Elsevier Science. 1988. 389 p.
5. Wasan D. Nikolov A., Mondgil D. Colloidal dispersions: Structure, stability and geometric confinement. Powder Technology. 2005. Vol. 153. № 3. p. 135-141.
6. Skorokhod V.V. Topical problems in the theory of technological processes for the nanostructured materials preparation. Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. Dordrecht, Boston : Kluwer Academic Publishers, 2001. p. 225-238.
7. Viktor Mackert, Martin A. Schroer, Markus Winterer. Unraveling agglomeration and deagglomeration in aqueous colloidal dispersions of very small tin dioxide nanoparticles. J. Colloid and Interface Sci. Vol. 608, Part 3. 2022. p. 2681-2693. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.194>
8. Chia-Chen Li, Shinn-Jen Chang, Chi-Wei Wu, Cha-Wen Chang, Ruo-Han Yu. Newly designed diblock dispersant for powder stabilization in water-based suspensions. J. Colloid and Interface Sci. Vol. 506. 2017. p. 180-187. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.045>
9. Nadia Houta, Gisèle-Laure Lecomte-Nana, Nicolas Tessier-Doyen, Claire Peyratout. Dispersion of phyllosilicates in aqueous suspensions: Role of the nature and amount of surfactant. J. Colloid and Interface Sci. Vol. 425. 2014. p. 67-74. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.024>
10. Яремко З. М., Никипанчук Д. М., Федущинская Л. Б. Редиспергирование высокодисперсного порошка диоксида титана в водной среде. Коллоидн. журн. 2001. Т. 63, № 2. с. 280-285.