

ORGANIKUS KÖZEGŰ. KOHERENS BÁRIUM-SZULFÁT SZUSZPENZIÓK

REOLÓGIAI VIZSGÁLATA

Doktori értekezés

Irta

**és a József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához benyújtotta**

S ü m e g i M i h á l y

okleveles vegyész

Készült:

a József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén

Szeged, 1969



Diss. B 531



Őszinte köszönettel tartozom dr. Szántó Ferenc tanszékvezető docens urnak, aki e téma felé irányította érdeklődésemet, disszertációm elkészítését lehetővé tette, és a feladatom végrehajtása során felmerült elméleti és gyakorlati problémák megoldása során messzemenően támogatott. Köszönöm dr. Balázs János adjunktus urnak azt a segítséget és érdeklődést, amellyel munkámat végigkísérte.

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés	1
1. Irodalmi áttekintés	4
1.1. A szuszpenziók szerkezetének és a szerkezetképzést befolyásoló tényezőknek a vizsgálata	4
1.1.1. A szuszpenziók szerkezete	4
1.1.2. Különböző tiszta közegek hatása az organoszuszpenziók szerkezetképzésére	7
1.1.3. A közeg/részecske határfelületi réteg módosítása adalékkal	8
1.1.4. Organofilizálás	8
1.2. A szuszpenziók folyásának tanulmányozása	9
1.2.1. A deformációkinetikai görbék vizsgálata	9
1.2.2. A nyirófeszültség-relaxáció és a folyásgörbék alakjának vizsgálata	12
1.2.3. A diszperz rendszerek folyásának energetikája	21
1.3. A szuszpenziók reológiai jellemzésére szolgáló reológiai paraméterek egymás közti kapcsolata és kapcsolatuk a szuszpenzió-koncentrációval	24
1.3.1. A folyásgörbe	24
1.3.2. A hiszterézishurok	25
1.3.3. A szuszpenziók viszkozitásának és folyáshatárának koncentrációfüggése	26
2. Reológiai vizsgálati módszerek, mérőberendezések és kísérleti anyagok	33
2.1. Reológiai vizsgálati módszerek, mérőberendezések	33
2.2. A reológiai mérések kivitelezése	36
2.3. A mérések hőmérséklete	37

2.4.	Az alkalmazott kísérleti módszerek és berendezések	37
2.4.1.	Üledéktérfogatmérés	37
2.4.2.	Szuszpenziók előállítása	38
2.4.3.	Rotációs viszkoziméter	39
2.5.	Kísérleti anyagok	40
3.	Kísérleti eredmények	42
3.1.	Az üledéktérfogatmérés eredményei	42
3.2.	A reológiai mérések eredményei	44
4.	Az eredmények értékelése	61
4.1.	A folyáshatár és a viszkozitás koncentrációfüggésének tanulmányozása	62
4.1.1.	Kísérlet a reális szuszpenziók folyáshatára és viszkozitása koncentrációfüggésének leírására	62
4.1.2.	Bárium-szulfát organoszuszpenziók folyáshatára és viszkozitása	66
4.2.	A folyásgörbe-alak és a hiszterézishurok koncentrációfüggésének tanulmányozása	77
4.2.1.	A folyásgörbe-alak függése a szuszpenzió-koncentrációtól	77
4.2.2.	A hiszterézishurok függése a szuszpenzió-koncentrációtól	80
4.3.	A nyirófeszültség-relaxáció és a szuszpenziók ujrányírásának vizsgálata	81
4.3.1.	A $\tau = f/t$ -görbék kiértékelése	81
4.3.2.	A szuszpenziók ujrányírásának vizsgálata	83
5.	A bárium-szulfát organoszuszpenziók reológiai jellemzése	84
	Összefoglalás	88
	Idézett irodalom	90

B E V E Z E T É S

Porok /precipitátumok, pigmentek, őrlemények, agyagásványok, fémporok/ vizes és organikus közegű szuszpenzióit a modern technika széles körben alkalmazza: műanyag-, lakk- és festék-, textil-, elektrotechnikai, kerámiai ipar, papírgyártás, olajbányászat stb. Így a szuszpenziók, s közöttük az organoszuszpenziók sajátosságainak ismerete mind elméleti, mind gyakorlati szempontból igen lényeges. E rendszerek fontosságának megfelelően kiterjedt irodalom foglalkozik szerkezetük reológiai vizsgálatával is.

A reológia a deformációkkal, a deformációk és az ezeket előidéző erők közötti törvényszerűségekkel, a deformációk és az erők időfüggvényeivel, továbbá e törvényszerűségeknek és függvényeknek a külső hőmérséklettől és nyomástól való függésével foglalkozik.

A szuszpenziók reológiai viselkedését a szuszpenzió részecskéi közötti kapcsolatok kialakulásának, illetve nyírás utáni újraképződésének a sebessége, a kapcsolatok erőssége és száma, valamint a kötéspontok szilárdságának idő- és hőmérséklet-függése, tehát a szuszpenziók szerkezetképzési sajátosságai szabják meg. A szerkezetképzést a fenti paramétereken keresztül döntően a részecskék száma, mérete és méreteloszlása, alakja és morfológiája, illetve a részecskék és a közeg kapcsolata határozza meg. Így a reológia lehetővé teszi a szuszpenziók osztályozását a szuszpenzió-koncentráció, illetve a részecskék közötti kölcsönhatások figyelembevételére alapján.

A szuszpenziókat a fentiek alapján három csoportra osztjuk.

Végtelen hig szuszpenzióknak tekintjük azokat a rendszereket, amelyeknek részecskéi között semmiféle kölcsönhatás nincs, és viszkozitásuk leírására az

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 = k \phi \quad /1/$$

összefüggés alkalmazható, melyben η a szuszpenzió, η_0 a közeg viszkozitása, ϕ a diszperz rész térfogattörtje, k pedig egyenlő méretű, nedvesedő, gömb alakú részecskék esetén egyetemes állandó, melynek értékére Einstein /1/ 2,5-et, Hatschek /2/ pedig 4,5-es számértéket javasolt.

A hig szuszpenziók részecskéi között - az áramlás során keletkező perturbált erővonalak hatására - hidrodinamikai kölcsönhatás lép föl. Viskozitásuk koncentrációfüggésének leírására az /1/ egyenlet hatványsorba fejtett alakja alkalmas /3-10/:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = 2,5 \phi + a_2 \phi^2 + a_3 \phi^3 + \dots \quad /2/$$

Az a_2 , a_3 stb. konstansok értékére a különböző szerzőktől származó adatok eléggé eltérőek.

Tömény szuszpenzióknak tekinthetjük azokat a rendszereket, melyekben - függetlenül a diszperz rész mennyiségének abszolút értékétől - a részecskék között tényleges kölcsönhatás - vonzás vagy taszítás - lép föl. Viskozitásuk leírására a /2/ hatványsor már nem alkalmas, mert divergenssé válik.

A koherens, tömény organoszuszpenziók reológiájának irodalma igen szerteágazó, ennek ellenére szisztematikus vizsgálatsorozattal

viszonylag ritkán találkozunk. A különböző szerzők a problémák egyes aspektusaiból kiindulva jórészt izolált munkát végeztek. Ebből fakad a ma még korántsem egységes nomenklatura és mérési metodika létezése is.

A rendelkezésemre álló irodalmat úgy igyekeztem feldolgozni, hogy a szuszpenziók szerkezetének és folyási mechanizmusának figyelembevételével a szuszpenziókra jellemző reológiai paraméterek fizikai tartalmának identifikálásához, és ezeknek birtokában szisztematikusan alkalmazható vizsgálati módszerekhez is eljuthassak.

A tömény, koherens szuszpenziók reológiájának főbb problémáit az alábbi három kérdéscsoportban foglalhatjuk össze:

- a szuszpenziók szerkezete, a szerkezetképzést befolyásoló tényezők vizsgálata;
- a szuszpenziók folyási mechanizmusa párhuzamos lapok és koncentrikus hengerek közötti résben, a szuszpenziók jellemzésére felhasználható reológiai paraméterek fizikai tartalma;
- a reológiai paraméterek egymás közti kapcsolata és kapcsolatuk a szuszpenzió-koncentrációval.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. A SZUSZPENZIÓK SZERKEZETÉNEK ÉS A SZERKEZETKÉPZÉST BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐKNEK A VIZSGÁLATA

1.1.1. A szuszpenziók szerkezete

A testeknek a deformáló erőkkel szemben tanúsított viselkedése közvetlen kapcsolatban áll a test felépítésével, így a szuszpenziók reológiai tanulmányozása előtt szükség van szerkezetük ismeretére.

Szerkezetéről a koherens szuszpenzióknál beszélhetünk, ez biztosítja a gravitációs erővel szemben a rendszer állandóságát.

A diszperz rendszerek állandóságán a diszperzitásfok állandóságát és a részecskék térbeli eloszlásának állandóságát, maradandóságát értjük.

Inkoherens diszperz rendszerek állandóságát az aggregáló és dezaggregáló tényezők viszonya szabja meg. Az aggregáló tényezők - a nehézségi erő, a különböző méretű részecskék oldékonysága közti különbség, a diszkontinuus részecske/közeg átmenet, a részecskék között ható vonzóerők - az inkoherens rendszer megszűnését, a dezaggregáló tényezők - külső mechanikai erő, pl. keverés, rázás, a részecskék hőmozgása, a részecskéket borító szolvátréteg, a részecskék közötti taszító hatás - pedig a megmaradását segítik elő /11/.

A koherens diszperz rendszerekben a részecskékre a szomszédos részecskék révén olyan erők hatnak, amelyek meghaladják a részecskék effektív súlyából származó tangenciális feszültséget /12/. Ilyen erőkkel a részecskék térhálónak kapcsolódnak. E rendszer állandóságát veszélyezteti az, ha a rendszert különböző olyan behatások érik,

amelyek felszakítják a kötéspontokat, vagy ha a részecskék kristályrács szerű működése folytán egymással összenőnek és tömör rendszert alkotnak /11/.

Inkoherens rendszerek részecskéi a rendszer szilárdságát nem befolyásolják, csak az energia szétszórásában játszanak szerepet, mivel nyújtással, nyírással, kompresszióval szemben a rendszerekben erő csak akkor lép föl, ha a részecskék kapcsolatban vannak egymással /13/, így a részecskéknak csak a rendszerek viszkozitására van hatásuk /14/.

Több kísérleti eredmény és a valóságot jól megközelítő elmélet /14-20/ tanúsítja, hogy a gravitációs erő hatására kiülepedett vagy valamilyen módszerrel előállított tömény szuszpenziókban összefüggő térháló alakulhat ki, amelyben az egyes részecskék lokális, időben mélyülő energiaminimummal kitüntetett potenciálvölgyben vannak.

Általánosan elfogadott, hogy a tömény diszperz rendszereknél fellépő, a polimer oldatokéra emlékeztető viszkoelasztikus sajátságok a koagulált szilárd részecskékből álló térhálónak tulajdoníthatók /20/.

A koherens szuszpenziók szerkezetére mind az egyes részecskék kristályrácsának felépítése, mind a szemcsék mérete, méreteloszlása, alakja, összekapcsolódásának módja stb. jellemző /19/.

A koherens rendszereket Rebinder /14, 19, 21-24/ kondenzációs-krisztallizációs, illetve koagulációs szerkezetű, valamint szerkezet nélküli rendszerekre osztja.

A kondenzációs-krisztallizációs képződmények a korpuszkulák közötti kémiai kötések kialakulása következtében /pl. kovasav-hidrogél/, vagy krisztallitok képződésekor kialakuló kristálygócok kifejlődésével keletkeznek.

A koagulációs szerkezet az aggregációsan instabil vagy legalábbis részben destabilizált szuszpenziók részecskéinek összekapcsolódásával alakulhat ki.

A szerkezet nélküli rendszerek csoportjába az igen tömény, stabilis szuszpenziókat - egyes pasztákat, üledékeket - sorolja. E rendszerek tulajdonságai megegyeznek a valódi szerkezettel rendelkező szuszpenziókéval. A koherens szuszpenziók ez utóbbi két csoportba tartoznak.

A térháló kialakulásához elegendő mennyiségű részecske szükséges. Kedvező ütközések során a részecskék a kevésbé liofil felületrészeken ható adhézió révén láncokká, majd térhálóvá kapcsolódnak /14, 19/. A rendszer egész térfogatát betöltő, laza térháló kialakulásának kedvez, ha a részecskék anizometrikusak, a részecskék felülete mozaikszerű, összetételbeli és kristálykémi szerkezeti inhomogenitásokat tartalmaz. A Gverjagin által kifejlesztett adhézió-elmélet szerint a részecskék legnagyobb görbületű helyei ilyenek. Itt szorul ki a legkönnyebben a diszperziós közeg az egymáshoz közeledő részecskék közül, és a molekuláris kölcsönhatás erői itt a legnagyobbak /19/.

A koherens rendszerekben kialakuló szerkezet szilárdságát a részecskék közti kötéspontok száma és erőssége szabja meg /19/.

A kötéspontok számát a diszperz rész relatív térbetöltése /a szuszpenzió-koncentráció/, valamint a részecskék mérete és alakja, a kapcsolatok erősségét és a kötéspontok kialakulásának, illetve nyírás utáni újraképződésének sebességét - egyéb, kellően még nem tanulmányozott paraméterek, mint pl. a hőmérséklet és a nyugalmi idő hatása stb. mellett - elsősorban a részecske-részecske, és a részecske-közeg közti kapcsolat, tehát az adhézió és a liofilitás /11/ szabja meg.

A részecskék közti erőhatások természetének és távolságfüggésének legrészletesebb tanulmányozásával Gverjagin, Landau /13, 25/, valamint Vervex, Overbeek /26, 27/ és munkatársaik foglalkoztak.

A részecskék adhéziójának és a rendszer aggregációs állapotának megváltozása jól értelmezhető az Ostwald-Buzágh-féle kontinuitás-elmélettel: az erőhatásokat az a körülmény szabja meg, hogy a diszperz rész mennyire épülhet be a diszperziós közegbe, és mennyiben képez vele egységes, harmonikus rendszert /11/. Tehát a közegben szétosztatott részecskék liofilitását növelve, csökken a köztük fellépő kölcsönhatás mértéke, a liofóbitást növelve pedig nő /28/. A szerkezetképzésre való hajlam változása természetesen nem ilyen egyértelmű, mivel a részecskék jobb nedvesedése esetén felléphet duzzadás vagy peptizáció is, amikor a nagyobb térbetöltés, illetve részecskeszám túlkompenzálhatja a kötéspontok szilárdságának meggyengüléséből adódó effektust.

A liofilitást és - a fentiek figyelembevételével - a szuszpenziókban kialakult szerkezet sajátosságait adott szilárd komponens esetén

- különböző nedvesedést biztosító közegek alkalmazásával;
- a közeg/részecske határfelületi réteg adalékokkal való megváltoztatásával és
- a részecske felületi polaritásának módosításával /pl. az un. organofilizálással/ szabályozhatjuk.

1.1.2. Különböző tiszta közegek hatása az organoszuszpenziók szerkezetképzésére

A különböző közegű organoszuszpenziók első szisztematikus vizsgálata Wo. Ostwald, Haller /29/ és Buzágh /30/ nevéhez fűződik. Munkáik, valamint a későbbi vizsgálatok /31-35/ azt mutatják, hogy poláris, illetve részben poláris részecskéket jól nedvesítő, nagy dielektromos

állandóju közegek /pl. alkoholok/ kicsi, kis dielektromos állandóju, apoláris folyadékok /pl. benzin, benzol, toluol/ pedig nagy adhéziót eredményeznek. Természetesen figyelemmel kell lennünk a dielektromos állandó mellett a molekula alakjára, szerkezetére, valamint a közeg és a részecske között lehetséges speciális kapcsolatokra, pl. sajátos, irányított adszorpció vagy duzzasztó hatás stb. léphet föl /31, 34, 35/.

1.1.3. A közeg/részecske határfelületi réteg módosítása adalékkal

Az adalékok megváltoztatják a részecske felületén kialakuló lioszférát. A lioszféra megváltoztatásakor fokozott mértékben uralkodóvá válnak a diszpergált részecskék fizikai sajátosságai. A részecske/közeg kontinuum átmenetet biztosító adalékok /pl. alifás alkoholok, aminok, olaj- és zsírsavak, ezek fémsói, valamint nemionos nedvesítőszerek/ hatására organikus közegben a tömör részecskékből álló rendszer szerkezetképzési hajlama monoton csökken, esetleg minimumgörbe szerint változik /34-41/. Peptizálható vagy duzzadó rendszerek esetén a szerkezetképzési hajlam adalékkoncentráció-függése az antagonista effektusok eredőjeként több minimummal és maximummal rendelkező görbe szerint változik /42-44/.

Organikus közegben szerkezetképző hatásuk az általánosan alkalmazott $Al(OH)_n/OCOR_m$ általános képletű alumínium-szappanok, ahol $n + m = 3$. Optimális a szerkezetképzés, ha $n = 1$. Ha R- telítetlen, csökken a szerkezetképző hatásuk /12, 45/.

1.1.4. Organofilizálás

A lioszférát módosító adalékok - az adaléknak, illetve a részecskék felületének fizikai-kémiai tulajdonságaitól függően - a részecskék

felületével kemiszorpció vagy ioncsere révén is kapcsolatba léphetnek. A felületen így megkötött ágensek különböző behatásokkal szemben ellenállnak /pl. dializissal, extrakcióval szemben ellenállnak, e módszerekkel nem távolíthatók el a részecskék felületéről/ és a felület polaritását megváltoztatják: vízben kevésbé, organikus közegben jobban nedvesedő anyag nyerhető így /34, 39, 46-64/.

1.2. A SZUSZPENZIÓK FOLYÁSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA

Az egyedi részecskékből felépült térhálóval rendelkező koherens rendszereket két párhuzamos lap vagy két koaxiális henger közti részbe helyezve kétféleképpen tehetjük ki nyiróerő hatásának. Ha adott nyirófeszültséggel pillanatszerűen terheljük meg a rendszert, akkor lehetőség nyílik arra, hogy a deformáció nagyságát időben kövessük, a deformációkinetikai görbéket felvegyük. Ha adott sebességű folyást kényszerítünk a rendszerre, akkor módunkban áll a nyirófeszültség relaxációjának a tanulmányozása, illetve különböző deformációgradiensek alkalmazásával a folyásgörbék felvétele.

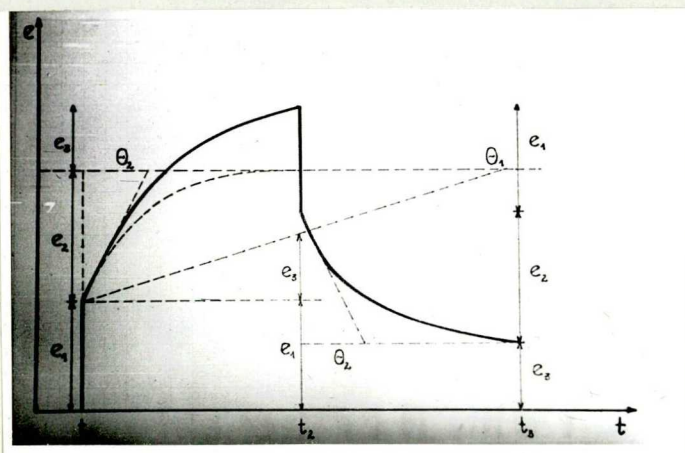
1.2.1. A deformációkinetikai görbék vizsgálata

Ha figyelembe vesszük, hogy a részecskék a térhálóba úgy épülnek be, hogy energiaminimumot jelentő potenciálvölgyben helyezkedjenek el, akkor könnyen belátható, hogy a nyirófeszültség-tartományt egy kitüntetett érték, a τ_h határnyirófeszültség két részre osztja.

Az e határ alatti nyirófeszültségek még nem, de az e határ fölöttiek már ki tudják mozditani a részecskéket a potenciálvölgyből.

késleltetett elasztikus deformáció játszódik le. A részecskék új energetikai minimumukat orientációjuk megváltoztatásával, kötéspontjaik torzulásával vagy a részecske felülete mentén való elcsuszátásával érhetik el /23/.

Ha a határnyirófeszültség feletti nyirófeszültséggel terheljük a rendszert /1.2. ábra/, amely már elegendő a részecskék közti kötéspontok, a térháló láncszemeinek szétszakításához, akkor e_1 és e_2 mellett számottevővé válik az e_3 irreverzibilis deformáció mértéke is, mely a rendszer relaxációs folyásából származik.



1.2. ábra. /24/ után

A fenti módon felvehető, deformációkinetikai görbék az ép, le nem nyírt és a relaxáló térhálók sajátosságairól tájékoztatnak.

A deformációkinetikai görbék alapján meghatározhatjuk a gyors és a késleltetett elasztikus deformáció E_1 és E_2 rugalmassági modulusait, melyeket az egységnyi deformáció létrehozásához szükséges nyirófeszültséggel definiálunk. Meghatározható a késleltetett rugalmasság η_2 , valamint az irreverzibilis deformáció η_0 valódi relaxációs viszkozitása, illetve az ezek alapján definiált

$\theta_1 = \eta_0/E$ és $\theta_2 = \eta_2/E_2$ relaxációs idők, ahol η_0 a relaxáló rendszer maximális newtoni, valódi relaxációs viszkozitása, E pedig a rendszer eredő egyensúlyi rugalmassági modulusza. A rugalmassági moduluszok alapján a

$$\kappa = \frac{E_1}{E_1 + E_2} \quad /1.1./$$

elaszticitás definiálható. A különböző nyiróerőknél felvett deformációkinetikai görbékől az e_3 deformáció fellépése alapján meghatározható az ép szerkezetű rendszer τ_h határnyirófeszültsége, segítségével pedig a

$$P = \frac{\tau_h}{\eta_0} \quad /1.2./$$

plaszticitás definiálható.

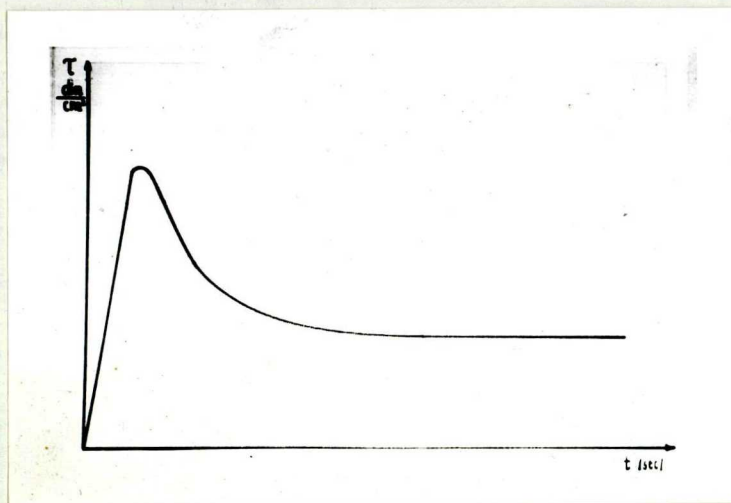
A deformációkinetikai vizsgálatokra alapozva Rebinder és munkatársai /19, 21, 23, 24, 36, 38, 45, 65-68/. felépítették a fizikai-kémiai mechanikát.

A fizikai-kémiai mechanikában a fenti paraméterek alapján hat szerkezeti-mechanikai típust különböztetnek meg, aszerint, hogy a gyors elasztikus, a késleltetett elasztikus vagy a plasztikus deformáció, illetve ezek milyen kombinációja jellemző a rendszerre.

1.2.2. A nyirófeszültség-relaxáció és a folyásgörbék alakjának vizsgálata

A fenti jelenségek figyelembevétele alapján közelíthetjük meg azt a gyakorlatilag és elméletileg is igen fontos és sokszor alkalmazott esetet, amikor egy adott deformációgradienssel $/D = de/dt/$ a rendszerre meghatározott sebességgel folyást kényszerítünk.

Ilyen esetben figyelemmel kísérve a rendszer nyiróellenállásának relaxációját, Rebinder és munkatársai /65-67, 69/, valamint más szerzők /28, 70/ azt találták, hogy a folyás csak egy adott nyirófeszültség-nél indul meg, s a $\tau = f/t$ függvény e maximális nyirófeszültség után általában egy kezdeti, meredeken esőszakaszba, majd egy második, a vízszinteshez aszimptotikusan közelítő szakaszba megy át /1.3. ábra/, és beáll egy, a folyás fenntartásához szükséges egyensúlyi nyirófeszültség.



1.3. ábra. /69/ alapján

Minden D deformációgradiens esetén - a rendszertől és a D -től függő idő alatt - a stacionárius folyás során a rendszer ellenállásából származó erő - függetlenül ennek természetétől - egyensúlyba kerül a nyiróerővel és beáll az adott sebességgradiensnek megfelelő dinamikus egyensúly. A folyás során egyensúlyban vannak a fel- és leépülési folyamatok. Az utóbbiak már a megfelelő energia felvétele után lejátszódhatnak, a regenerálódáshoz azonban a részecskék megfelelő orientációjára van szükség /70/, így a két ellentétes folyamat sebességének viszonya szabja meg az új folyási egyensúly beállásának idejét, ez gyakran 1/2-1 órát is igénybe vesz /71/.

A $\tau = f/t$ függvény lefutása nemcsak a nyugalmi állapot után, de bármelyik kisebb D után alkalmazott nagyobb D esetén is hasonló az 1.3. ábrán bemutatotthoz. Elegendően hosszú idő után beáll az adott nyírássebességnél elérhető maximális folyékonyság /72/, így kézenfekvő, hogy minden D esetén a rendszerre a $\tau = f/t$ görbék lefutása, illetve a végül beálló egyensúlyi nyírófeszültség és a legkisebb D-n felvett görbe maximuma jellemző. De felhasználták a rendszerek szerkezetének jellemzésére az egy adott D-nél mért maximális és egyensúlyi nyírófeszültségek különbségét, illetve hányadosát is /69/.

Végtelen kicsi vagy az elernyedési sebesség nagyságrendjével összemérhető D-knél ugyanis a függvény maximuma a szerkezetre jellemző, a részecskék potenciálvölgyének megfelelő τ_h határnyírófeszültséget adja, az ép szerkezet folyáshatárát, melyet az e_3 irreverzibilis deformáció megjelenésével a deformációkinetikai görbék segítségével is meghatározhattunk.

A gyakorlatban alkalmazott sebességeknél a $\tau = f/t$ függvény maximumához tartozó nyíróellenállás a relaxációs idővel jellemzett elernyedési sebesség és a nyírássebesség viszonyától függ, s az egyre kisebb D-knél fölveve a függvényt, határértékként a τ_h határnyírófeszültséghez tart a maximuma. Ezért lehet közösleges folyadékoknál is igen nagy nyírássebességek esetén elég nagy értékű határnyírófeszültséget mérni, amikor is a nyírássebesség nagyobb, mint a folyadék igen kis relaxációs ideje által meghatározott elernyedés sebessége.

Ha a rendszerre elég kis sebességű nyírófeszültség hat, akkor a térhálónak - a részecskék közti kontaktusok által meghatározott /73, 74/ - egyik síkjában a láncszemek lokálisan elszakadnak, felveszik a nyírómező által meghatározott új egyensúlyi helyzetüket, majd ott újabb kötéspontokat alakítanak ki /75/. Koaxiális hengerek között természetesen a belső hengerhez közelebb eső síkok kitünttetettek.

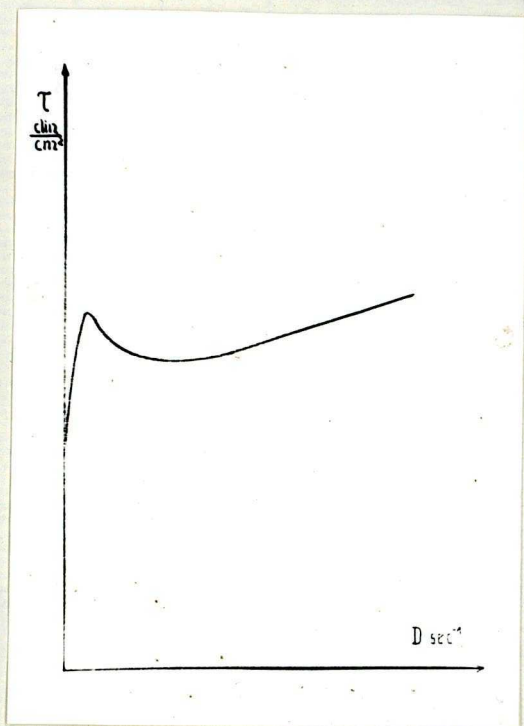
A fentiek figyelembevételével a τ_h határnyirófeszültség a részben elhelyezett térhálós leggyengébb síkjában való nyírás megindításához szükséges nyirófeszültség.

Ha meghatározzuk különböző nyírássebességeknél az egyensúlyi nyirófeszültséget, és ezt ábrázoljuk a D függvényében, akkor a rendszer egyensúlyi folyásgörbéjét nyerjük /18, 70, 71/.

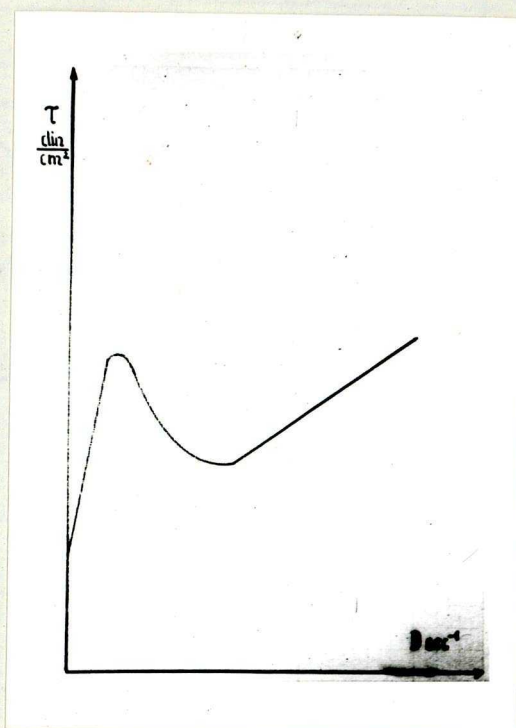
Az irodalomban szereplő jellegzetes alakú folyásgörbéket az 1.4-1.11. ábrák mutatják be.

Kis sebességeknél a két henger közti részben a belső hengerfelülethez közeli részen egy nyírt, távolabb pedig egy ép, le nem nyírt réteg van. Tehát folyás csak az adott szuszpenzióra és nyírássebességre jellemző vastagságú rétegben indul meg /70/. Ez úgy hat, mintha a résszélesség megváltozott volna, így az egészen kis fordulatszámoknál is tekintélyes D léphet föl, figyelembe véve a nyírt réteg esetleg igen kis vastagságát. Kimutatható, hogy a rendszer folyáshatárától és a résszélességtől függő kritikus nyirófeszültség fölött definiálható csak a műszer-állandókból számolható D /28/, a kritikus nyirófeszültség alatti D értékeket csak virtuálisnak tekinthetjük.

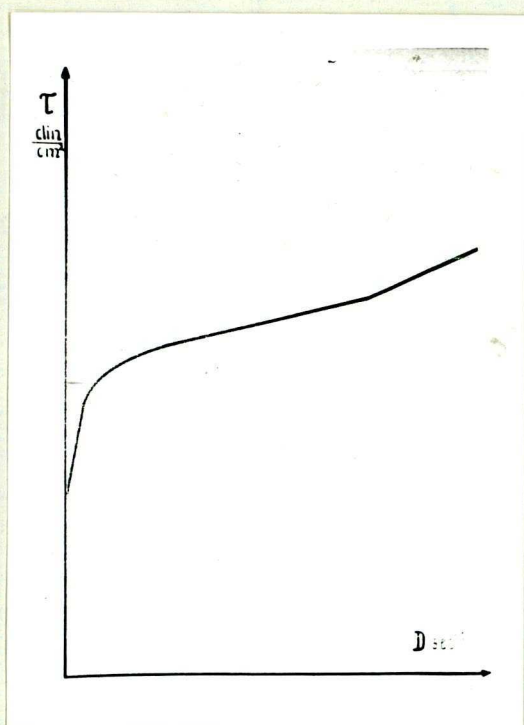
A nyírássebességet növelve a rendszer mindaddig relaxál, míg a nyírássebesség meg nem haladja a kötéspontok regenerálódásának sebességét. E tartományban a nyirófeszültség és a nyírássebesség között lineáris kapcsolat áll fenn /21, 75, 77/. Ezt mutatja az 1.4-1.6. és az 1.9. ábra első, meredeken emelkedő szakasza. Az 1.9. és 1.10. ábrán Enneking szerepelteti a D = 0-nál fellépő - azaz a kis D-nél nyírás előtt nyerhető maximális kitéréshez tartozó - határnyirófeszültséget, az ép szerkezet folyáshatárát is, és ezt összeköti az adott D-nél mért egyensúlyi nyirófeszültséggel, ezért kezdődik a két folyásgörbe egy igen meredeken csökkenő szakasszal.



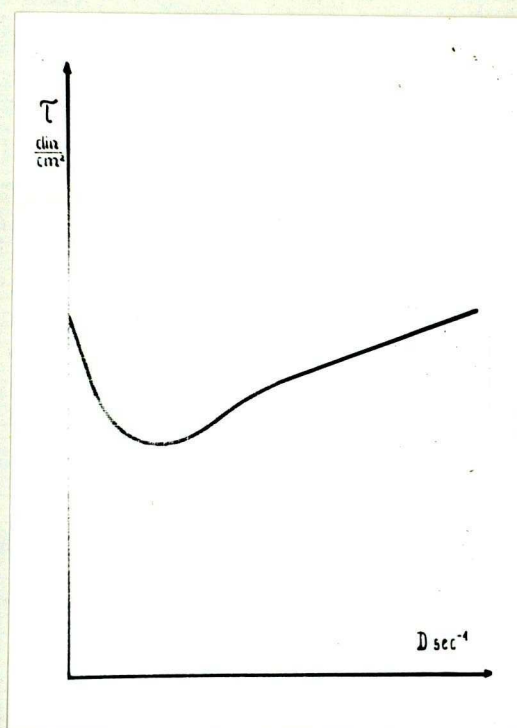
1.4. ábra. /76/ alapján



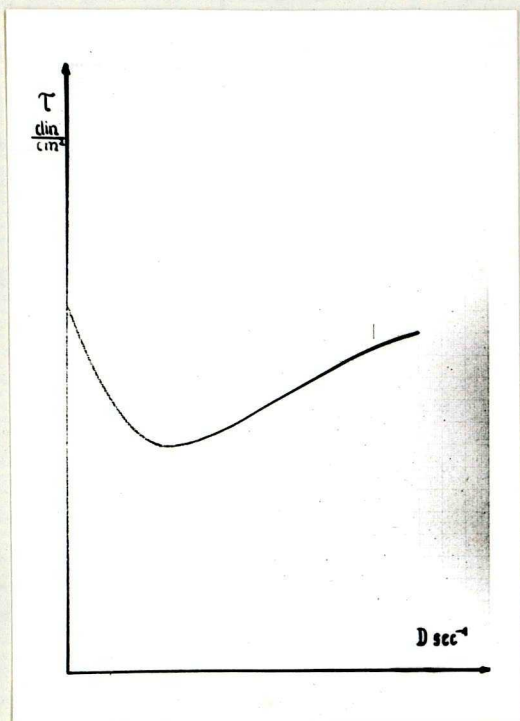
1.5. ábra. /77/ alapján



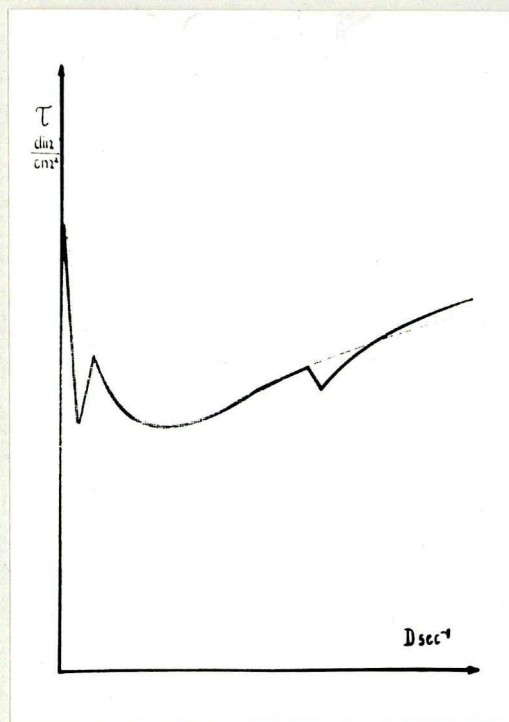
1.6. ábra. /21/ alapján



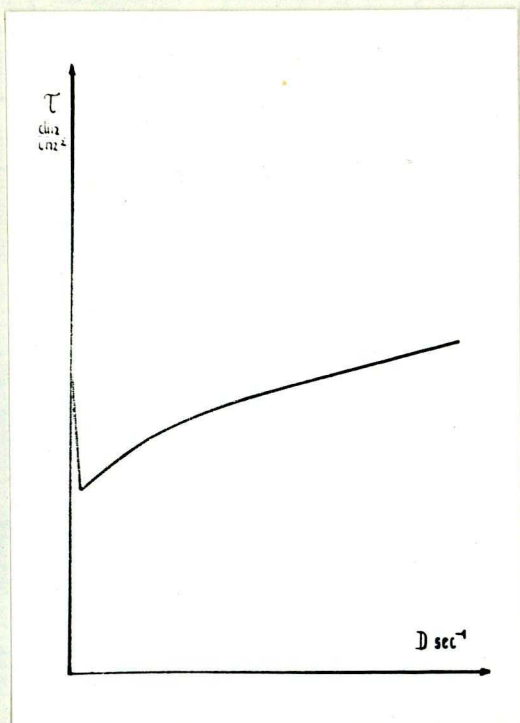
1.7. ábra. /78/ alapján



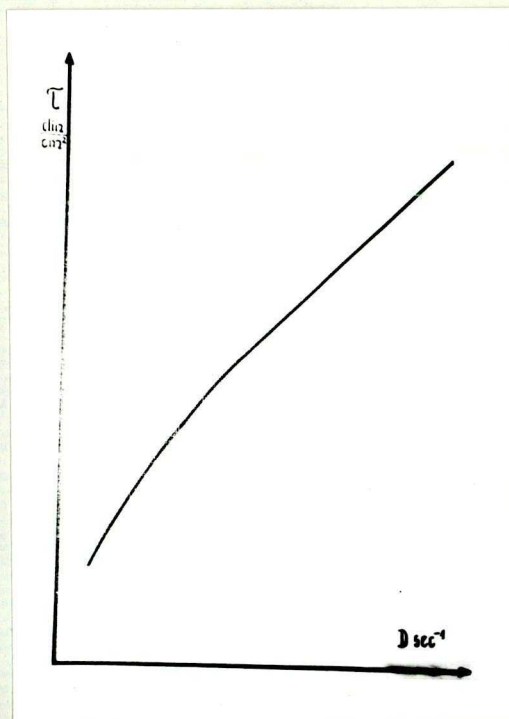
1.8. ábra. /79/ alapján



1.9. ábra. /71/ alapján



1.10. ábra. /71/ alapján



1.11. ábra. /80/ alapján

Ez az eljárásmód nem engedhető meg, mivel a $\tau = f/t$ görbe maximumában még az egész részre megoszlik a nyirófeszültség, és ekkor a D értéke nem virtuális, hanem valóban nulla., a nyírás megindulása után fellépő D azonban - mint ezt korábban már megjegyeztem - virtuális.

A folyásgörbe első, lineáris szakaszának meredekségét Rebinder /21/ az ép szerkezet legnagyobb, állandó, newtoni viszkozitásának, tehát voltaképpen a deformációkinetikai görbéknél már tárgyalt η_0 -al azonosnak tekinti. Természetesen e szakasz meredekségéből viszkozitást csak akkor számolhatunk, ha ismerjük a relaxáló réteg vastagságát, vagy olyan szűk részben végezzük a vizsgálatokat, amelyben azonnal az egész keresztmetszetben megindul a folyás.

A relaxációs folyáshoz tartozó lineáris szakasz extrapolációjával nyert nyirófeszültséget alsó vagy sztatikus folyáshatárnak, vagy más-képpen az ép szerkezet folyáshatárának nevezik, és ha a relaxációs szakaszon az egész részben folyik a rendszer, akkor ez az érték ugyancsak a határnyirófeszültséggel azonos. A relaxációs folyáshoz tartozó lineáris szakasz végét az ép szerkezet folyása határának /21/, vagy tixotróp szilárdságnak /77/ nevezik, ugyanis e határig még összefüggőnek, épnek tekinthetjük a relaxáló rendszert.

Amint a bemutatott folyásgörbékéből látható, ez a kezdeti lineáris szakasz nem szerepel mindegyik folyásgörbén. A szakasz fenti értelmezése alapján ebből arra következtethetünk, hogy az alkalmazott műszereken kellően alacsony nyírássebességet nem lehet beállítani.

A már jelzett "ép szerkezet folyásának határa" vagy "tixotróp szilárdság" után a nyírássebességet tovább növelve, a rendszer nyirási ellenállása csökken /1.4., 1.5. és 1.7-1.9. ábrán/, vagy alig nő /1.6. ábrán/. Ekkor az a helyzet alakul ki, hogy a nyírássebesség növekedtével a nyirófeszültség látszólag változatlan, vagy csökken.

A valóság az, hogy a rés szélességéből számolható D értékeket ebben az intervallumban veszi föl a rendszer. Mivel a nyírt réteg vastagsága együtt nő a fordulatszámmal, ezért ezen a szakaszon nemcsak a nyírófeszültség, hanem a nyírássebesség is alig nő, vagy esetleg csökken /70, 77/. Hogy ez az értelmezés megállja a helyét, azt mutatja az 1.9. és 1.10. ábra összevetése. Az első 2 mm-es, a második 0,1 mm-es rés-szélességű műszerrel készült, tehát az előbbinél kevésbé, az utóbbinál inkább valószínű, hogy a nyírás mindjárt az egész részben megindul, s az ábrák valóban ezt is mutatják.

Miközben a nyírás kiterjed az egész részre, már megkezdődik az adott D -nek megfelelő folyási egységek kialakulása, s az eredeti primer részecskékből álló, a nyírómező lokális intenzitása által megszabott asszociációs foku folyási egységek alakulnak ki /18/.

Azt a nyírófeszültség-értéket, amelynél tovább már nem bontható folyási egységek egzisztálnak, és amely után a nyírófeszültség és a nyírássebesség között lineáris kapcsolat áll fenn, a lenyírt szerkezet folyása határának /21/ nevezik. A nyírássebesség további növelésekor - a résmérettől és a rendszer viszkozitásától függő D -nél - fellép a turbulencia /1.6. ábra/, amely a folyásgörbén a lineáris szakasz után egy újabb töréspontot ad. E pont a lamináris áramlás határa /21/.

A lenyírt szerkezet folyásának határa és a lamináris áramlás határa közti lineáris szakasz meredeksége a Bingham-féleelasztikus viszkozitás, a meghosszabbításával nyerhető tengelymetszetet pedig a Bingham-féle vagy dinamikus folyáshatárnak /21, 81/, illetve gél-szilárdságnak nevezik /77/.

A fentiek értelmében a τ_B Bingham-féle folyáshatár az ép térháló-nak folyási egységekké való dezaggregálásához szükséges nyíróerő, az η_{pl}

plasztikus viszkozitás pedig az az erő, amelyet a rendszer belső súrlódási erőinek leküzdéséhez a τ_B folyáshatáron felül ki kell fejteni ahhoz, hogy a rendszerben két, egymástól 1 cm távolságra lévő, 1 cm² felületű szuszpenzió-réteget egymáshoz képest 1 cm/sec sebességgel elmozdítsunk.

Green és Weltmann javaslatára elterjedt a lamináris áramlás határának elérése után a - lamináris áramlás körülményei között lehetséges mértékig - lenyirt rendszer kisebb sebességek esetén fellépő nyirási ellenállásának vizsgálata, tehát a folyásgörbe felfutó ága után a lefutó ág, illetve a hiszterézishurok felvétele /82/.

A lefutó ág felvételének befejeztével a kis sebességgel járatott rotor leállítása után a műszer kitérése gyakran kissé csökken, de nem áll be nullára. Az így fennmaradó τ_R nyirófeszültséget többen /18, 28, 83/ a rendszer folyáshatárának tekintik. Ezzel az un. "utmentes" vagy "mozdulatlan" módszernek nevezett eljárással az extrapolálás funkcióját igyekeznek elvégezni, amikor is a cél a diszperzió vázának szilárd-ságából származó nyirófeszültség szétválasztása a rendszer folyásban tartásához szükséges nyirófeszültségtől. Természetesen figyelembe kell vennünk, hogy a rotor leállítása után a szerkezet regenerálódási folyamata a domináns, és ennek sebességétől függően a τ_R maradó folyáshatár a lenyirt térháló és a regenerálódott térháló nyirási ellenállása között bármekkora értéket felvehet.

1.2.3. A diszperz rendszerek folyásának energetikája

A diszperz rendszerek folyásánál felhasznált teljes energia mennyiségének, illetve a folyás különböző elemeire fordított energia-részek megoszlásának vizsgálatával számos közlemény foglalkozik /13, 18, 19, 75, 80, 83-85/. Közülük csak néhányat tárgyalok röviden, melyek az alapokat jelentik, illetve illeszkednek az eddig alkalmazott szemléletmódhoz.

A Newton-féle ideálisan viszkózus folyadékokra a folyás során disszipált E_0 energiát az

$$E_0 = \eta_0 D^2 \quad /1.3./$$

összefüggés adja meg, ahol η_0 a folyadék viszkozitása, D pedig a nyírássebesség.

Végtelen híg szuszpenziók esetén, melyekre az /1/ Einstein-féle egyenlet alkalmazható, az /1.3./ mintájára

$$E = \eta_0 / 1 + 2.5 \phi / D^2 \quad /1.4./$$

összefüggés érvényes.

Casson /80/ anizometrikus részecskék szuszpenzióira vezeti le az E teljes disszipált energia értékét. A közeg által szétszórt E_0 energiához hozzáadja a diszperz rész által szétszórt E_T energiát, melyet a részecskék c térfogathányadának, $J = 1/r$ tengelyarányának és az orientációra jellemző a paraméternek a figyelembevételével ír le:

$$E = E_0 + E_T = \eta_0 D^2 / 1 - c / + \eta_0 D^2 a J c \quad /1.5./$$

A Bingham-féle, illetve az általánosított Bingham-féle testeknél figyelembe kell venni a folyáshatár felleptét is, és ott a disszipált energiára az

$$E = \tau_B D + \eta_{pl} D^2 \quad /1.6./$$

összefüggés írható fel. E koncepcióhoz kapcsolódik Rebinder /19, 84/ felfogása. Azt feltételezi, hogy az energia egy ΔE része minden pillanatban a nyírássebességnek megfelelő dezaggregációt idézi elő, a másik E_0 része pedig a térhálóból így nyert folyási egységek newtoni folyásának fenntartására szolgál:

$$E = E_0 + \Delta E \quad /1.7./$$

Rebinder kiszámította /19/, hogy a lamináris folyás ellenőrizhető és reprodukálható körülményei mellett nyerhető ΔE nem elegendő a részecskék közötti minden kapcsolat szétszakítására. A nyíróerő hatása és a részecskék közti kölcsönhatás erősségének viszonya szabja meg tehát azt, hogy a primer részecskék milyen asszociációs fokú folyási egységekké kapcsolódnak össze.

A folyási rezisztenciát Roscoe /75/ is a térháló kötéseinek letöréséhez, illetve a tiszta viszkózus folyás fenntartásához szükséges energia-tagokból teszi össze.

Roscoe elképzeléseit Michaels és Bolger /18/ fejleszti tovább, és a teljes disszipált energia levezetéséhez a

$$\tau_D = \tau_N D + \tau_{CR} D + \tau_V D \quad /1.8./$$

nyírófeszültség-megoszlást tételezi föl, ahol τ_N az aggregált térháló folyáshatára tetszőleges D esetén, melyre $\lim_{D \rightarrow \infty} \tau_N = 0$, illetve

$\lim_{D \rightarrow 0} \tau_N = \tau_Y$ határfeltételek érvényesek, tehát igen nagy nyírássebességeknél térhálót már nem tételezhetünk föl, a nyírássebesség csökkentésével pedig határesetben a már említett un. maradó folyáshatárhoz tart a térháló folyáshatárának értéke. /A gondolatmenetnek e pontja - a maradó folyáshatár fizikai tartalmának figyelembevételével - ellentmondásos./

A τ_{CR} az adott D-nek megfelelő szerkezeti kötések letöréséhez szükséges nyiróerő, a τ_Y pedig a tiszta viszkózus ellenállás erőinek legyőzésére szolgál, mivel a folyási egységeknek mozogniuk kell a közeghez viszonyítva.

Az /1.8./ összefüggésben szereplő nyirófeszültség-megoszlás alapján a teljes disszipált energiát az

$$E = E_N + E_{CR} + E_Y \quad /1.9./$$

összefüggés írja le.

Amint látható, a disszipált energiát leíró egyenletek igyekeznek figyelembe venni a szuszpenziók szerkezete által meghatározott folyási mechanizmust, és így lehetővé teszik, hogy szerzőik gondolatmenetüket továbbfejlesztve a reológiai paraméterek, illetve a folyásgörbék leírására újabb összefüggéseket vezethessenek le.

1.3. A SZUSZPENZIÓK REOLÓGIAI JELLENZÉSÉRE SZOLGÁLÓ PARAMÉTEREK EGYMÁS KÖZTI KAPCSOLATA ÉS KAPCSOLATUK A SZUSZPENZIÓ-KONCENTRÁCIÓVAL

A szuszpenziók jellemzésére a nyírás alatt álló szerkezetek esetén felvett folyásgörbék lefutása, valamint az ezek alapján nyerhető paraméterek és a hiszterézishurok elemzése terjedt el legáltalánosabban.

1.3.1. A folyásgörbe

A folyásgörbék leírására szolgáló első modern folyásegyenletet a már említett energetikai megközelítés továbbfejlesztésével Casson /80/ vezette le organikus közegű pigment-szuszpenziókra:

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 D^{1/2}, \quad /1.10./$$

melyben a D sebességgradiens és a τ nyírófeszültség között négyzetgyökös kapcsolatot talált, a k_0 és k_1 állandók pedig a részecskék tengelyarányától, orientációjától stb., tehát a szuszpenziók sajátosságaitól függenek.

Casson egyenletének alkalmazhatósági tartományát Bantoft /86/ és Asbeck /87/ újabb rendszertípusokra terjesztette ki.

Az irodalomban még számos összefüggés szerepel. A vállalkozások kudarcát általában az idézi elő, hogy különböző fizikai tartalmat fedő folyásgörbe-szakaszokat formálisan egyetlen függvénnyel igyekeznek leírni. Más szerzők az η_0 relaxációs és η_{pl} plastikus viszkozitás figyelembevételével csak a kezdeti és végső lineáris szakasz leírására vállalkoznak. Természetesen e módszer alkalmazhatóságának feltétele, hogy a relaxációs folyás szakaszán valóban a teljes részen meginduljon a folyás, mivel a szakasz meredeksége csak ekkor szolgáltatja η_0 -t.

1.3.2. A hiszterézishurok

A hiszterézishurok legrészletesebb tárgyalása Green és Weltmann /82/ nevéhez fűződik. Ők a tixotróp szuszpenziók jellemzése céljából tárgyalják a folyásgörbék lefutásának, a hiszterézishurok területe leírásának a kérdését, és három koeficienssel jellemzik a szerkezet leépítésének idő- és nyírássebesség-függését, valamint a folyáshatár-plasztikus viszkozitás változásának viszonyát.

A szerkezet időbeli megbontásának B koeficiensét, a tixotrópia első koeficiensét

$$B = \frac{\eta_{pl/1/} - \eta_{pl/2/}}{\ln \frac{t_2}{t_1}} \quad /1.11./$$

alakban írják föl, ahol $\eta_{pl/1/}$ a plastikus viszkozitás t_1 , $\eta_{pl/2/}$ pedig a t_2 időpontban, állandó D esetén nyert értéke.

A tixotrópia második, M koeficiensse a nyírás mértékének egységnyi növekedésére jutó viszkozitás-csökkenést jelenti:

$$M = \frac{2/\eta_{pl/1/} - \eta_{pl/2/}}{\ln \frac{w_2}{w_1}} \quad /1.12./$$

ahol $\eta_{pl/1/}$ az w_1 , $\eta_{pl/2/}$ pedig az w_2 szögsebesség esetén felépő plastikus viszkozitás értékét jelenti.

A tixotrópia harmadik koeficiensse megadja a plastikus viszkozitás egységnyi csökkenésére jutó folyáshatár-növekedést:

$$V = \frac{\tau_{B/2} - \tau_{B/1}}{\eta_{pl/1} - \eta_{pl/2}} \quad /1.13./$$

melyet úgy magyarázhatunk meg, hogy ha nem jutunk el a folyásgörbe végső, lineáris szakaszáig, akkor nagyobb η_{pl} és kisebb τ_B extrapolálható, mintha magasabb nyírássebességekig folytatnánk a nyírást.

A hiszterézishurok A területének leírására pedig:

$$A = \frac{\omega^2 M}{4 S} \quad /1.14./$$

összefüggést találtak, ahol S a műszer belső, merülő hengerének magasságától, illetve a külső és belső henger sugarától függő műszer-állandó, M pedig a fentebb definiált második koefficiens.

1.3.3. A szuszpenziók viszkozitásának és folyáshatárának koncentrációfüggése

A szuszpenziók részecskéi közötti erőhatásokra, a részecskék nedvesedésére, alakjára stb. messzemenően jellemzőnek tekinthető a szuszpenziók folyáshatárának és viszkozitásának koncentrációfüggése.

A tömény szuszpenziók viszkozitásának leírására levezetett összefüggések alakja eltér az /1/ és /2/ egyenlettől, de a függvények végső alakját szerzőik úgy igyekeztek megválasztani, hogy határesetben az /1/, Einstein-féle egyenletbe menjenek át. Egzaktabb levezetéseket éppen ezért csak vonzás nélküli, gömb alakú, rideg részecskékből álló tömény szuszpenziókra adtak meg, és az empirikus összefüggések zöme is ilyen szuszpenziókra vonatkozik.

Az 50%-nál töményebb szuszpenziók viszkozitásának koncentrációfüggésére először Hatschek /88/ vezetett le összefüggést:

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{1 - \phi^{1/3}} \quad /1.15./$$

ahol η a szuszpenzió, η_0 a közeg viszkozitása, ϕ pedig a diszperz rész térfogattörtje.

Hatschek összefüggését Sibree /89/ módosította egy $k \sim 1.3$ empirikus állandó bevezetésével:

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{1 - (k\phi)^{1/3}} \quad /1.16./$$

Bredée és de Booy /90/ ugyancsak empirikus összefüggést ad meg:

$$\eta_{rel} = \left(1 + \frac{2.5\phi}{6(1-\phi)} \right)^6 \quad /1.17./$$

Bredée és de Booy fenti összefüggését Eilers /91/ mérési adatok leírására próbálta felhasználni. Kísérletének kudarca után egy újabb:

$$\eta_{rel} = \left(1 + \frac{2.5\phi}{2(1 - 1.35\phi)} \right)^2 \quad /1.18./$$

alakú empirikus összefüggést ad meg. Eilers emulziókkal kísérletezett, de emulzióknál is lehetnek olyan feltételek, amikor a cseppecskék merev gömbökként viselkednek /92./

Sibree és Eilers arányossági tényezőinek megegyezése minden bizonynyal nem véletlen. Sibree empirikus uton jutott hozzá, gömb alakú, monodiszperz részecskékből álló szuszpenziókkal végezve a méréseket, Eilers pedig azt vette figyelembe, hogy összefüggése a monodiszperz gömbök 74%-os maximális térfeltöltése felé haladva a viszkozitás

értékére a végtelenbe tartó adatsort eredményezzen. Hatschek és Bredée-de Booy /1.15./ és /1.17./ összefüggései láthatóan a teljes térbetöltésnél tartanak a végtelenbe.

Weltmann és Green /93/ a rendszerek plasztikus viszkozitására empirikusan az

$$\eta_{pl} = \eta_0 + A / e^{Bc} \quad /1.19./$$

összefüggést találták, ahol A és B anyagi állandók, c pedig a szuszpenzió térfogatszázaléka - a fenti és későbbi térfogati törtektől eltérően.

A fenti empirikus összefüggések után Robinson /94/ figyelembe vette, hogy a szuszpenzió viszkozitása egyenesen arányos a diszperz rész térfogattörtjével, de fordítva arányos a szuszpenzió "szabad közegének" - a szuszpendált részecskéken kívüli közegnek - a térfogatával, ezért bevezeti paraméterként az egységnyi térfogatu diszperz résznek a szuszpenzióban betöltött térfogatát: $S' = V_u / V_s$, ahol V_u a V_s effektív térfogatu diszperz rész üledéktérfogata az adott közegben. Így összefüggése az eddigi jelölésmódra átírva:

$$\eta_{sp} = \frac{k \phi}{1 - S' \phi}, \quad /1.20./$$

ahol a k konstans az ún. surlódási tényező.

Mooney /95/ - Robinson gondolatmenetéhez hasonlóan, és annak eredményeit figyelembe véve - gömb alakú, vonzásmentes részecskékből álló, monodiszperz rendszerekre az

$$\eta_{rel} = \exp \left(\frac{2,5 \phi}{1 - k \phi} \right) \quad /1.21./$$

összefüggést vezet le, ahol k az ún. "sajáttérfogati" vagy "tolongási" faktor, melynek értékéhez - Eilershez hasonlóan - geometriai megfontolásokkal jut el, az elképzelt részecske-elrendeződéstől függően $1,35 < k < 1,91$.

Brinkman /96/ és Roscoe /97/ polidiszperz gömbök szuszpenzióinak viszkozitására vonatkozóan egymástól függetlenül azonos eredményre jutottak. Gondolatmenetük az volt, hogy a legkisebb méretű gömbök frakciójával kezdve, egyre nagyobb méretű gömbök frakcióit adva a már meglévő szuszpenzióhoz, a meglévő szuszpenziót a közegnek tekintve, mindegyik esetben újra felírható az Einstein-féle egyenlet. A gondolatmenettel az:

$$\eta_{rel} = \frac{1}{1 - \phi^{5/2}} \quad /1.22./$$

összefüggéshez jutottak.

Roscoe /97/ monodiszperz gömbök szuszpenzióira is kiterjesztette összefüggését, melynek új alakjában már az eddig is többször szerepeltetett 1,35-ös arányossági tényező jelenik meg, a már ugyancsak említett megfontolások alapján:

$$\eta_{rel} = \frac{1}{1 - 1,35 \phi^{5/2}} \quad /1.23./$$

Simha /98/ igen körültekintő hidrodinamikai megfontolások után a

$$\lim_{\phi \rightarrow \phi_{max}} \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{54}{5 f^3} \frac{\phi^2}{\left(1 - \frac{1}{\phi_{max}} \phi\right)^3} \quad /1.24./$$

összefüggéshez jutott, ahol ϕ_{max} a hexagonális vagy egyszerű köbös

elrendeződéshez tartozó maximális térbetöltés és $r^3 = 8 \phi_{\max}$. Tehát voltaképpen a nevezőben szereplő ϕ -nek itt is 1,35 körüli érték a szorzója.

Michaels és Bolger /18/ a flokkulált szuszpenziók folyásának a szerkezeten alapuló energetikai megközelítése révén az Einstein-féle egyenlethez hasonló alakú:

$$\eta_{pl} = \eta_0 / 1 + 2,5 \phi_F / \quad /1.25./$$

összefüggéshez jutottak, ahol ϕ_F a tényleges térfogattörtnek és a részecskéknek üledék formájában betöltött térfogatának figyelembevételével nyerhető ún. flokkulum-koncentráció.

A szuszpenziók folyáshatárának koncentrációfüggésére Bingham és Green /82/, illetve Weltmann és Green /93/ empirikusan a

$$\tau_B = M c^n \quad /1.26./$$

összefüggést találta, ahol M és n anyagi állandó, c pedig a szuszpenzió térfogatszázaléka.

Gutkin és Volarovics /85/ a folyáshatár egyik okának a részecskék permanens dipólusmomentumát tekintve

$$\tau_B = \frac{9 P^2}{4 \pi^3 r^6} c^2 \quad /1.27./$$

összefüggést vezet le, ahol P a részecskék dipólusmomentuma, r a sugara, c pedig a szuszpenzió térfogatszázaléka.

Michaels és Bolger /18/ a közeget immobilizáló és le nem nyírható flokkulumokból kiépült szerkezetű szuszpenziók folyására felírt energia-

egyenletből kiindulva a szuszpenziók Bingham-féle folyáshatárára a

$$\tau_B = A_1 \phi_F^2 \quad /1.28./$$

Összefüggést, az un. maradó folyáshatárra pedig a

$$\tau_Y = A_3 / \phi_F - \phi_{Fo}^3 \quad /1.29./$$

Összefüggést vezet le, melyekben szereplő A_1 és A_3 az egyes szuszpenziók esetén a részecskék méretétől, kölcsönhatásától stb. függő állandók. Amint látható, τ_Y csak egy, az /1.29./ egyenlet által definiált ϕ_{Fo} flokkulum-koncentrációtól kezdve jelenik meg. A ϕ_{Fo} értéke a rés méreteinek csökkenésével ugyancsak csökken.

Rebinder és munkatársai /99/ a porózus szilárd testek szilárdságára vonatkozó megfontolásaik eredményéről feltételezik, hogy alkalmazható a szuszpenziók alsó folyáshatárának, a τ_h határnyírófeszültségnek a leírására is. Majd az ő levezetésüket még általánosabb formában adja meg Jahnyin és Taubman /100/. Összefüggésük tiszta közeg esetén:

$$\tau_h = \frac{F_k}{D^2 \rho / V_s - V_m /} - \tau_r \quad /1.30./$$

a diszperz rész felületének módosítása esetén pedig:

$$\tau_h = \frac{F_k / 1 - \alpha^{4/3}}{D^2 \rho / V_s - V_m /} - \tau_r \quad /1.31./$$

ahol F_k egy kötéspont szilárdsága, D a részecskék átmérője, ρ a diszperz rész sűrűsége, V_s az egész rendszer térfogata, V_m pedig a rendszer szer-

kezetétől, tömörségétől, a diszperz rész térfogatától stb. függő tényező. A felület módosítását az $\alpha = A/A_m$ felületi boritottsággal vesszük figyelembe, ahol az A az adott körülményeknek megfelelő, az A_m pedig a maximális boritottságot előidéző adalékmenyiség.

A τ_r -rel azt vesszük számításba, hogy a rendszer szilárdsága egy kritikus higitásig meghatározott értéket vesz föl, utána pedig a szerkezet kontinuitása megszűnik és folyáshatára nulla lesz. A τ_r a kritikus higitásnak megfelelő koncentrációnál fellépő folyáshatár érték, mely a szerzők szerint a valóságban nem realizálódik.

x x x

Az irodalmi áttekintés alapján látható, hogy mind az adhézióknak, mind a szuszpenzió-koncentrációnak lényeges szerepe van a szuszpenziók szerkezetképzésének meghatározásában. Ahhoz tehát, hogy bizonyos áttekintésünk legyen e két tényező hatásának összekapcsolódásáról, különböző adhéziós viszonyok között kell megvizsgálni a reológiai paraméterek koncentrációfüggését.

A modellanyagokként kiválasztott precipitált bárium-szulfátot különböző tiszta közegekben, toluolban, nedvesítőszer jelenlétében, illetve különböző mértékű organofilizálás esetén tanulmányoztam.

A reológiai jellemzők meghatározása után pedig megkíséreltem koncentrációfüggésüknek kvalitatív és kvantitatív értékelését.

2. REOLÓGIAI VIZSGÁLATI MÓDSZEREK, MÉRŐBERENDEZÉSEK ÉS KISÉRLETI ANYAGOK

A különböző rendszerek vizsgálatára a legkülönbözőbb mérőberendezések terjedtek el. Sok készülék csak a különböző rendszerek összehasonlító vizsgálatára alkalmas, de a még különböző, jól definiált dimenziójú paramétereket szolgáltató berendezések mérési eredményei is csak a leg-ritkább esetben vethetők számszerűen össze. Ez főleg azzal van kapcsolatban, hogy a metodika elméleti megalapozását még igen sok tisztázatlan kérdés akadályozza. Így a vizsgálataim során alkalmazott készülék bemutatása előtt célszerűnek látszik röviden áttekinteni a különböző mérési elveken alapuló berendezések irodalmát, hogy kijelölhető legyen az általam alkalmazott műszer helye a készülékek sorában.

2.1. REOLÓGIAI VIZSGÁLATI MÓDSZEREK. MÉRŐBERENDEZÉSEK

A reológiai méréseknél alkalmazott berendezéseket négy csoportra oszthatjuk: kapilláris, rotációs, oszcillációs és axiális mozgású viszkoziméterekre.

A saját súlyuk alatt áramló rendszerek tanulmányozására felhasznált kapilláris viszkozimétereket - a Fenske-, az Ubbelohde-, az Umstötter-félét stb. - mind az Ostwald-féle viszkoziméterekre vezethetjük vissza /79, 101-105/.

A saját súlyuk alatt nem áramló rendszerek vizsgálatára sok más műszer mellett a Tsuda- /106/ és Umstötter-féle /103/ viszkoziméterek alkalmazhatók, melyeknél külső erő tartja mozgásban a kapillárisban lévő anyagot.

A kapillárisban saját sulyuk alatt áramló folyadékok átfolyási sebességére Poiseuille /107/ állapított meg empirikus törvényszerűségeket még a múlt században. Vele körülbelül egyidejűleg Hagen /108/ abból a Newton-féle tételből kiindulva, hogy a folyási rezisztencia arányos azzal a sebességgel, amellyel a folyadékrétegek elmozdulnak egymás mellett, elméleti uton megállapította, hogy explicit összefüggés vezethető le a kapillárisban uszalkodó hidrodinamikai nyomás és az áramlási sebesség között.

A saját sulyuk alatt nem folyó, folyáshatárral rendelkező szuszpenziókra a Hagen-Poiseuille-féle gondolatmenet analógiájára Bingham /81/ által feltételezett egyenlet nem írta le helyesen a jelenségeket. E Bingham-féle rendszerek esetén Green /82/ kimutatta, hogy vegyes /kevert/ folyás lép föl a kapillárisban: a kent folyás, a lamináris áramlás, illetve a dugószerű előrehaladás rétege a folyási profil mikroszkópos tanulmányozásakor jól elkülöníthető. E kép figyelembevételével Buckingham /109/ és Reiner /110, 111/ helyesen vezeti le e rendszerek folyásegyenletét kapillárisra.

A rotációs viszkozimétereket a rotáló felületek alapján több csoportba sorolhatjuk.

Ha koaxiális hengerek közti részben vizsgáljuk az anyagokat, akkor attól függően, hogy a külső vagy a belső henger forog, Couette /112/, illetve Searle /113/ típusu rotációs viszkoziméterről beszélünk. Couette-rendszerű pl. a Barna és Marschalkó /77/ által tixotróp szuszpenziókra szerkesztett speciális viszkoziméter, melyen a nyírássebesség nem fokozatokban, hanem folyamatosan változtatható. A rendkívül magas hőmérsékleten is alkalmazható Volarovics-féle rotációs viszkoziméter /68, 104, 114/ pedig Searle típusu.

Természetesen egy megfelelően kiképzett üregben elhelyezett koronggal, vagy koncentrikus gömbök, illetve félgömbök között is nyírhatjuk a rendszert /115/.

Elterjedt a kup-lap /104, 115/, illetve a Mooney-Ewart-féle kupos henger /116/ és az Umstätter-féle két kupos /103/ rotációs viszkoziméter is.

A Couette-rendszerű rotációs áramlás folyásegyenletét a kapillárisban lejátszódó kevert folyás vizsgálatának tapasztalatait felhasználva Reiner és Riwin /117/ vezette le. Figyelembe véve azt, hogy a Searle-rendszerű rotációs áramlás esetén a belső henger forog és a külső áll, a Reiner-Riwin levezetés ezekre az egyre inkább előtérbe kerülő készülékekre is alkalmazható. Ez utóbbi készülékek használhatóságát nagymértékben növeli, hogy a belső forgó henger által kiváltott speciális áramlás igen nagy nyírássebességek tartományába tolja el a turbulencia jelentőssé válását.

Az oszcillációs viszkozimétereknél vagy torziós szálra függesztett korong, henger, gömb oszcillációjának fenntartásához szükséges energiából vagy a torziós ingák, illetve ultrahang által keltett rezgések csillapodásának mértékéből számolható a rendszer viszkozitása /102/. Pl. a Philippoff-féle viszkoziméterben egy tü rezeg, és ultrahanggal működik a Bendix Ultra-Viscoson elnevezésű műszer /104/.

Az axiális elmozdulású viszkozimétereknek több típusuk ismeretes. A Höppler-féle viszkoziméterből fejlesztették ki a Höppler-féle reo-viszkozimétert /118, 119/ és konzisztométert /120/, melyeknél különböző nyírófeszültségek esetén fellépő nyírássebesség mérhető. Ezek alkalmazása tudományos értékű vizsgálatoknál nem nagyon terjedt el.

A Rebinder-féle kupos plasztométernél /21, 121, 122/ és a penetrométereknél /79, 104/ a különböző nyírófeszültségek által előidézett deformációk nagyságát kaphatjuk meg.

Rebinder és Vejler /14, 68/, Braune és Richter /123/, valamint Peter /124/ szerkesztettek lemezes plasztométert, a lap-lap plasztométerek szerkesztése pedig Williams /125/ és Tolsztoj /126/ nevéhez fűződik.

2.2. A REOLÓGIAI MÉRÉSEK KIVITELEZÉSE

Plasztométerekkel az ép, le nem nyirt és relaxáló szerkezetek sajátságairól tájékozódhatunk. A rendszert e készülékekben különböző nyirófeszültséggel lehet terhelni, és okulármikrométerrel megfigyelhető a fellépő, általában igen kis deformációk időbeli változása. Az így nyerhető deformációkinetikai görbéknek mind a határnyirófeszültségnél alacsonyabb, mind magasabb nyirófeszültségek esetén való felvételével, értelmezésével és alkalmazásával Rebindernek és munkatársainak /19, 21, 24, 67, 68/ kiterjedt munkássága foglalkozik /1. az 1.2.1.-ben/.

A rotációs viszkoziméterekkel a szerkezet lenyírásának folyamata, valamint a lenyirt szerkezet sajátságainak tanulmányozása végezhető el.

Szerkezeti megoldásoktól függően vagy a $D = f / \tau$ - pl. a Storner- /79, 104/ és a Volarevics-féle rotációs viszkozimétereknél -, vagy a $\tau = f/D$ függvény vehető föl. A gyakorlatban az utóbbi szerkezeti megoldás, különböző nyírássebességekre beállítható készülékek az elterjedtebbek.

E készülékekkel a már ismert módon meghatározhatjuk a rendszer τ_h határnyirófeszültségét, egyensúlyi folyásgörbéjét, a hiszterézishurkot, a τ_B folyáshatárt, az η_{pl} plastikus viszkozitást és a τ_R maradó folyáshatárt.

A már elmondottakat csak annyival kell kiegészíteni, hogy a τ_h határnyirófeszültség felvételére elterjedt az "on-off" módszer alkalmazása is /28, 79/. A módszer lényege abban áll, hogy a torziót kis fokozatokban bocsátjuk a rotorra. Kis torziókhoz tartozó nyirófeszültség esetén a műszer mutatója mindig adott, a torzióval növekvő nyirófeszültség értékre áll be. Mindaddig kell folytatni a torzió kis lépésekben való

növelését - a motor be- és kikapcsolásával -, amíg egy maximális érték után a nyírófeszültség jelentősen csökkenni nem kezd. E módszerrel áthidalható az a probléma, hogy az alkalmazott műszeren nincs kellően alacsony nyírássebesség a határnyírófeszültség mérésére.

2.3. A MÉRÉSEK HŐMÉRSÉKLETE

Általánosan ismert tény, hogy a hőmérséklet hatással van a legkülönbözőbb rendszerek viszkozitására. Több szerző /70, 72, 127/ vizsgálata felhívja a figyelmet arra, hogy a hőmérsékletnek a szerkezetképzésre is jelentős hatása van /pl. tixotróp szuszpenziók dermedési sebessége nő, végső szilárdsága pedig csökken a hőmérséklet növekedésével/. Így, ha nem a hőmérséklet, hanem más paraméter hatását tanulmányozzuk, akkor a méréseket szigorúan izoterm körülmények között kell végezni.

2.4. AZ ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK

2.4.1. Üledéktérfogatmérés

Üledéktérfogatméréssel határoztam meg a korábbi tapasztalataim /128/ alapján a reológiai mérésekhez felhasznált nem ülepedő szuszpenziók ϕ alsó határkoncentrációját. 20 ml-es, 0,1 ml beosztású kalibrált kémcsőbe eg pontossággal mértem be az anyagot. Ezt 10 ml közeggel alaposan össze-
ráztam. Majd a kémcsövet a közeggel a 20 ml-es jelzésig töltöttem és
újából főlráztam a szuszpenziót. A kémcsövet függőleges állványba helyeztem
el és 24 óra ülepedés után az üledéktérfogatot leolvassva a szuszpenziót
alaposan összeráztam. A lehető legjobb nedvesedés biztosítása érdekében

ugyanígy jártam el a bemérés után 48 órával, illetve 1 és 2 héttel, és a tovább már nem változó üledéktérfogatból számítottam ϕ -t, mely azonos a diszperz résznek az üledékben betöltött térfogat-százalékával.

2.4.2. Szuszpenziók előállítása

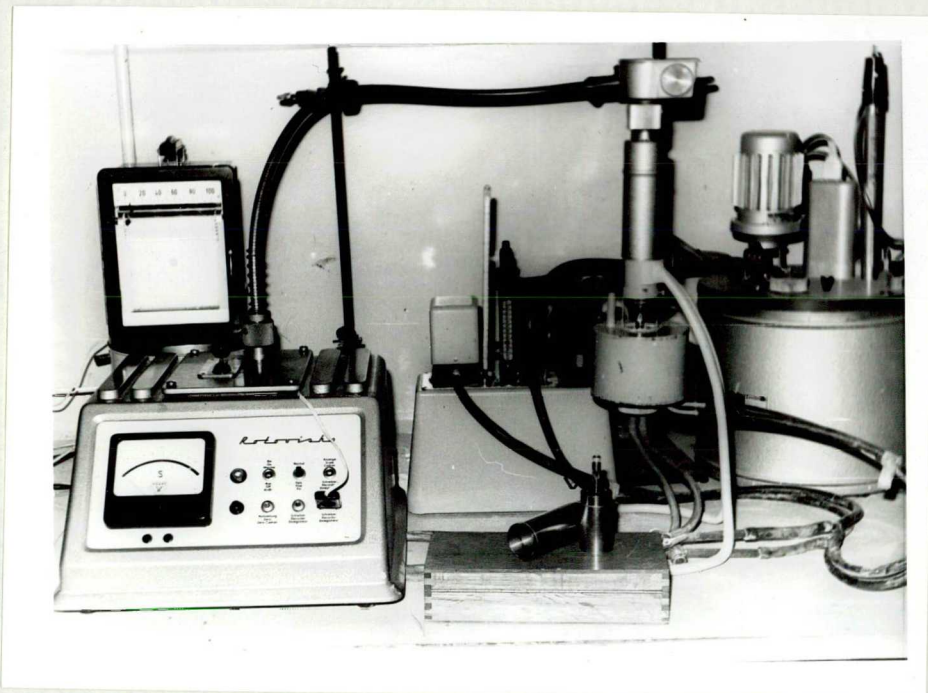
A reológiai vizsgálatokhoz a szuszpenziókat Retsch-Mühle /Type SM, NSZK/ elnevezésű, forgatható, zárt achát edénnyel ellátott golyós-malon /2.1. ábra/ segítségével készítettem elő, amelyben egy nagyobb achát golyó biztosítja az anyag bedörzsölését. Az előzetes vizsgálatok alapján 30 perces beörlési idő elegendőnek mutatkozott.



2.1. ábra.

2.4.3. Rotációs viszkoziméter

A reológiai méréseket Rotovisko /Haake, NSZK/ rotációs viszkoziméterrel /2.2. ábra/, NV jelzésű, kétréses mérőedény, MK 50, MK 500, MK 5000 jelzésű mérőfej és 1/10-es közlőmű alkalmazásával végeztem. A nyírássebességet $1,62$ és 262 sec^{-1} D érték között tíz fokozatban változtattam.



2.2. ábra.

Az alkalmazott NV mérőedény álló része maga keskeny réssé van kialakítva, ebbe illeszkedik bele a rotor. Így a rotor belső felülete és a sztátor temperált magja között voltaképpen Couette-típusú, a rotor külső palástja és a sztátor között pedig Searle-típusú folyás játszódik le.

A rotort hajlékony tengely közbeiktatásával egy szinkronmotor forgatja. A rotoron fellépő nyíróellenállás révén a mérőfejen kialakult

torziót a mérőfejbe beépített potenciométer ellenállásának megváltozásán keresztül elektromos csatolással ugyancsak a hajlékony tengely közvetíti az alapműszerhez. A műszerről leolvasható g skála-értékeket a készülék un. A "feszültségi faktorával" /MK 5000-es mérőfejnél $A = 164$, MK 500-as mérőfejnél $A = 16,4$, MK 50-es mérőfejnél pedig $A = 1,64$ / beszorozva a $\tau = s A$ nyirófeszültséget din/cm^2 -ben nyerjük. A beállítható 10 nyírássebesség számértékét a sebességváltó U állásának és a műszer un. "nyirási faktorának" / közvetlen csatlakozásnál $B = 2620$, a sebességet $1/10$ -ére csökkentő közlőmű alkalmazása esetén pedig $B = 262$ / $D = B/U$ hányadosával számíthatjuk ki sec^{-1} egységben.

A szuszpenziók τ_h határnyirófeszültségét a $D = 1,62 \text{ sec}^{-1}$ -re beállított műszer esetén felvett $\tau = f/t$ függvény maximális értéke adja. A Bingham-féle folyáshatárt és plasztikus viszkozitást az egyen-súlyi folyásgörbéből számítottam ki. A τ_R maradó folyáshatárt pedig a lefutó ág legkisebb sebességének leállítása után beálló mutatóállás alapján számítottam ki.

A szuszpenziók $\tau = f/t$ görbéinek felvételekor a rotációs viszkoziméterhez íróberendezést kapcsoltam.

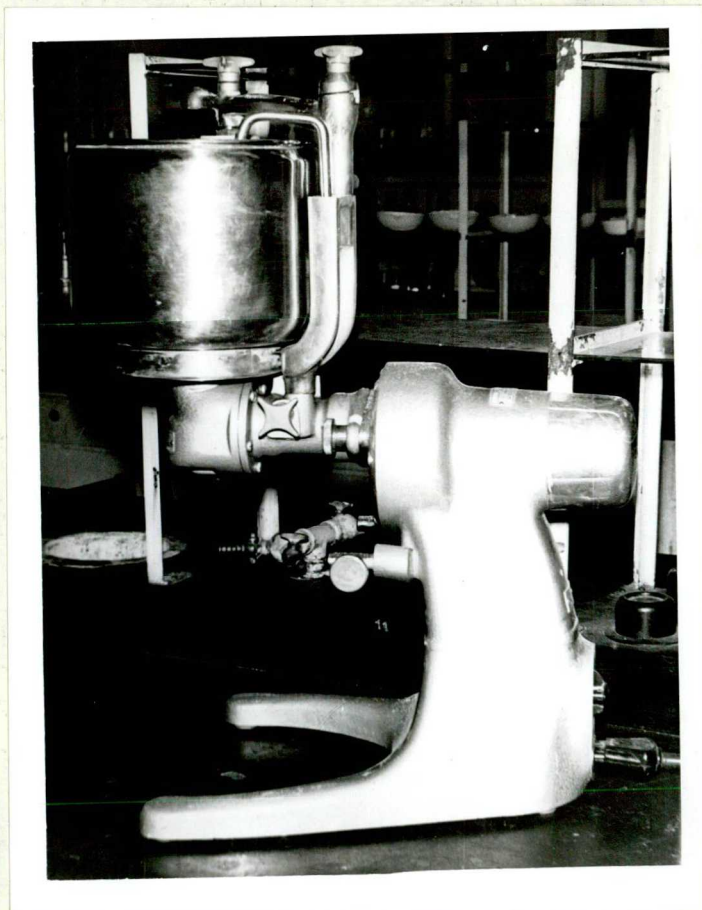
A mérések hőmérséklete $25 \pm 0,5$ fok volt.

2.5. KISÉRLETI ANYAGOK

Kereskedelmi, légszáraz, precipitált bárium-szulfátnak / $\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$ / analitikai tisztaságu toluolban, amilalkoholban, kereskedelmi minőségű petróleumban és gyógyszerkönyvi minőségű lenolajban készült organo-szuszenzióit tanulmányoztam. A diszperz rész nedvesedésének fokozására a festékiparban is alkalmazott technikai minőségű Zn-naftenátot oldottam fel megfelelő mennyiségben előzetesen a szuszpenzió közegében.

A bárium-szulfát 10%-os, 60°C-ra melegített desztillált vizes szuszpenziójában végeztem az organofilizálást. Az így elkészített szuszpenzióhoz a pigment súlyára számított 0,2, 0,4 és 0,8% Na-oleátot adtam 1%-os vizes oldat formájában. A rendszert Erweka /NSZK/ homogenizátorban /2.3. ábra/ 1 órán át homogenizáltam. Két órai állás után az elkülönült vizes fázist óvatosan leöntöttem, és az üledéket vákuum-száritószekrényben 60°C-on sulyállandóságig száritottam, golyósmalomban megőröltem és DIN 30-as szitán átszitáltam. Az így kipreparált organofil pigmentből készítettem a reológiai mérésekhez felhasznált szuszpenziókat.

A nedvesítőszer és az organofilizálás hatását a bárium-szulfátot rosszul nedvesítő toluol közeg esetén vizsgáltam.



2.3. ábra.

3. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

3.1. AZ ÜLEDÉKTÉRFOGATMÉRÉS EREDMÉNYEI

A reológiai mérésekhez a nem ülepedő szuszpenziók alsó ϕ_0 határkoncentrációját üledéktérfogatméréssel határoztam meg. A vizsgálatokhoz 2 g bárium-szulfátot mértem be a 20 ml-es kémcsőbe. A táblázatokban az ülepedéskor megfigyelhető kvalitatív észleléseket, a fajlagos - 1 g diszperz részre eső - üledéktérfogat értékét és a $\phi_0 = 100V_s/V_u$ alapján számolt alsó határkoncentrációkat foglaltam össze, ahol V_s az m tömegű és ρ sűrűségű anyag $m/\rho = V_s$ térfogata, V_u pedig három mérés átlagából nyert üledéktérfogata.

3.1. táblázat

Közeg	V_u ml/g	ϕ_0 térf. %	Kvalitatív észlelés
Toluol	4,10	5,4	Gyorsan, éles határfelülettel ülepedik, az üledék laza, könnyen szuszpendálható.
Petróleum	2,60	8,5	Gyorsan, éles határfelülettel ülepedik, az üledék laza, könnyen szuszpendálható.
Lenolaj	1,10	20,0	Igen lassan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék tömör, igen nehezen szuszpendálható.
Amilalkohol	0,87	25,0	Igen lassan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék tömör, igen nehezen szuszpendálható.

3.2. táblázat

Zn-naftenát súly%-a a BaSO ₄ -ra	V _u ml/g	φ _o térf. %	Kvalitatív észlelés
0,2	2,26	9,7	Gyorsan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék könnyen szuszpendálható.
0,4	1,03	21,3	Lassan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék könnyen szuszpendálható.
0,8	0,63	34,7	Lassan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék tömör, nehezen szuszpendálható.

3.3. táblázat

Na-oleát súly%-a a BaSO ₄ -ra	V _u ml/g	φ _o térf. %	Kvalitatív észlelés
0,2	0,95	23,2	Lassan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék folyékony, könnyen szuszpendálható.
0,4	0,60	36,7	Gyorsan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék tömör, nehezen szuszpendálható.
0,8	0,65	33,9	Lassan, diffúz határfelülettel ülepedik, az üledék folyékony, könnyen szuszpendálható.

3.2. A REOLÓGIAI MÉRÉSEK EREDMÉNYEI

Az irodalmi áttekintésben ismertetett elvek alapján a 3.1. táblázatban szereplő organikus közegek, illetve toluolban a 3.2. táblázatban megadott cink-naftenát mennyiségek és a 3.3. táblázatban feltüntetett organofilizáltsági fokok esetén négy különböző, a ϕ_0 -nál nagyobb szuszpenzió-koncentrációnál felvettem a szuszpenziók egyensúlyi folyásgörbéjét, a hiszterézishurkot, mértem a τ_h és τ_R , számoltam a τ_B folyáshatárt, illetve az η_{pl} plastikus viszkozitást.

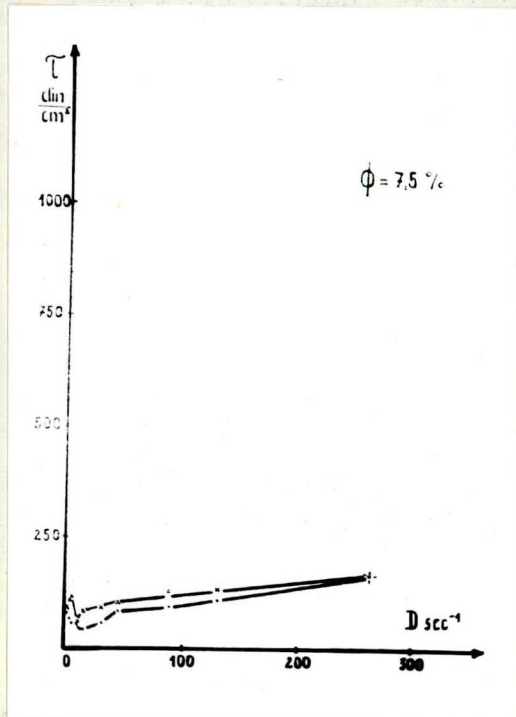
A folyásgörbéket a 3.1-3.40. ábrák mutatják be /egyensúlyi, felfutó ág: — . — . — , leszálló ág: — x — x —/. A kvantitatív reológiai paramétereket a 3.4-3.6. táblázatok tartalmazzák.

A 3.4-3.6. táblázatok alapján a Bingham-féle folyáshatár és plastikus viszkozitás koncentrációfüggését a 3.41-3.46. ábrákon mutatom be.

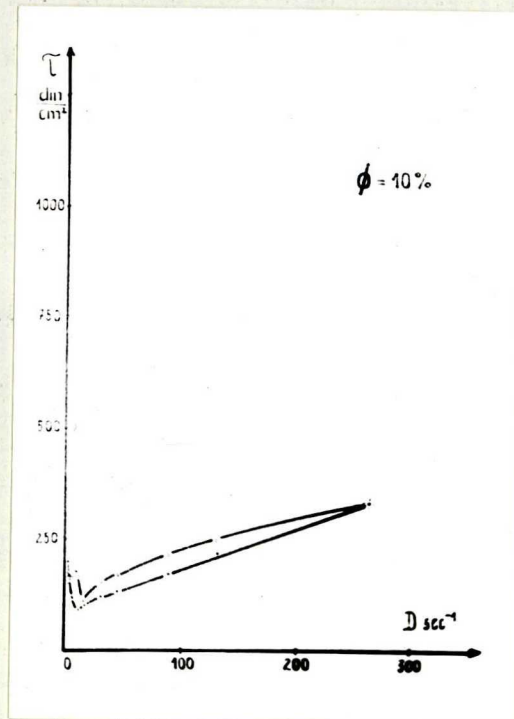
A folyásgörbék lefutása alapján kiválasztott néhány szuszpenziónál különböző nyírássebességek esetén felvett $\tau = f/t/$ függvényeket a 3.47-3.49. ábrák mutatják be.

A szuszpenziók ismételt nyírásakor fellépő jelenségeket a 3.50. és 3.51. ábrák illusztrálják.

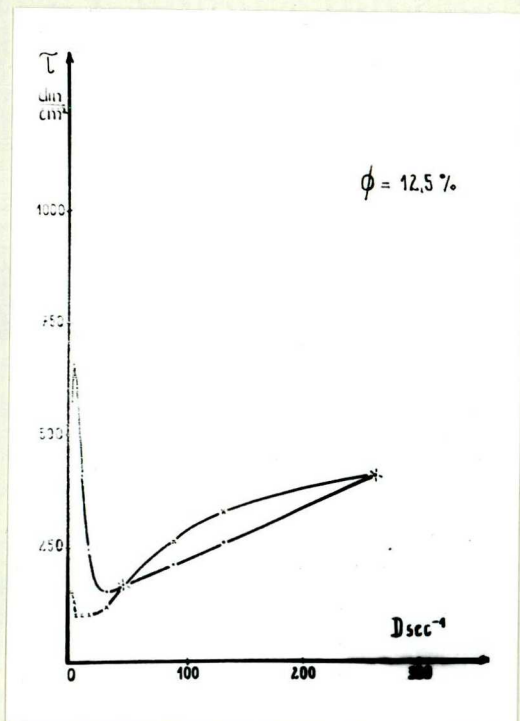
Precipitált bárium-szulfát toluol közegű szuszpenzióinak
folyásgörbéi



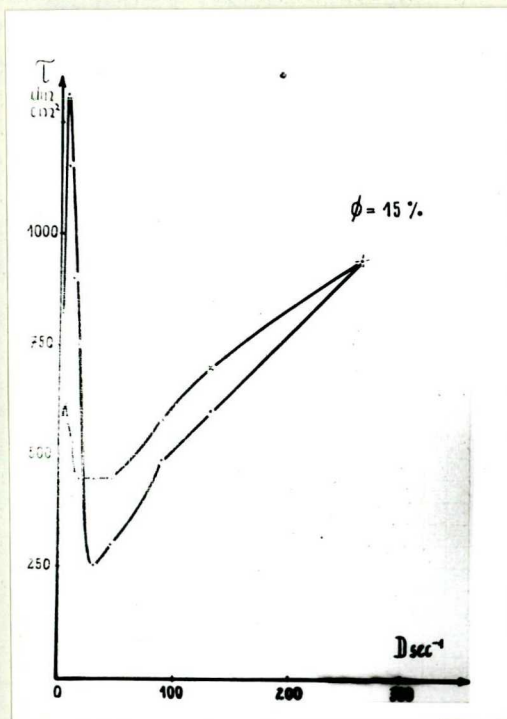
3.1. ábra.



3.2. ábra.

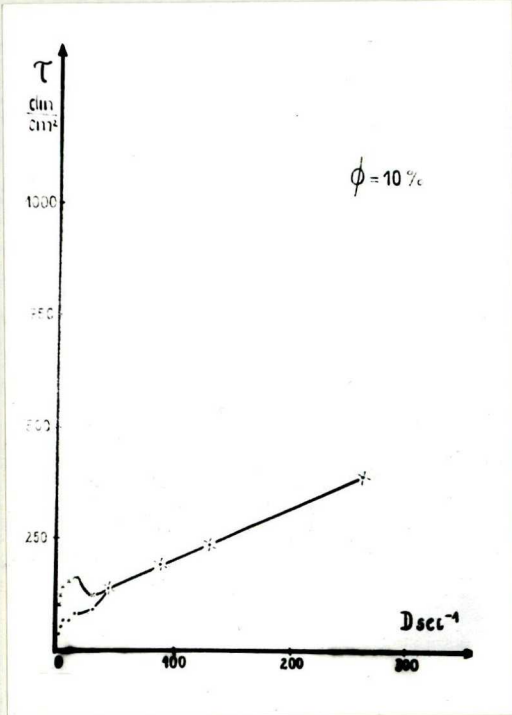


3.3. ábra.

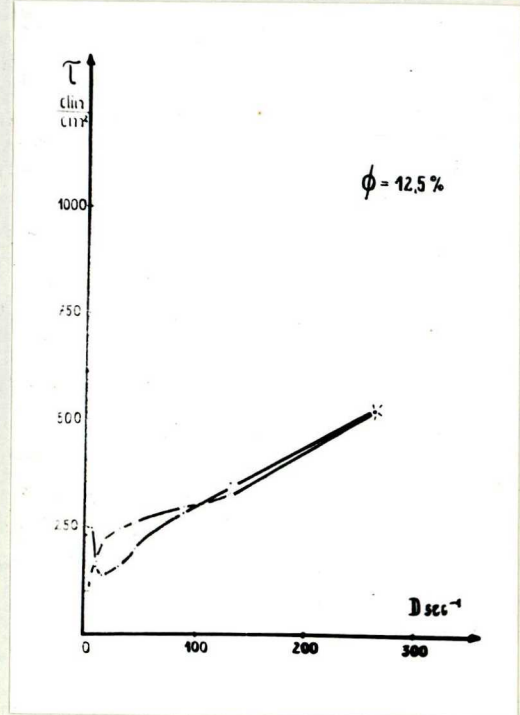


3.4. ábra.

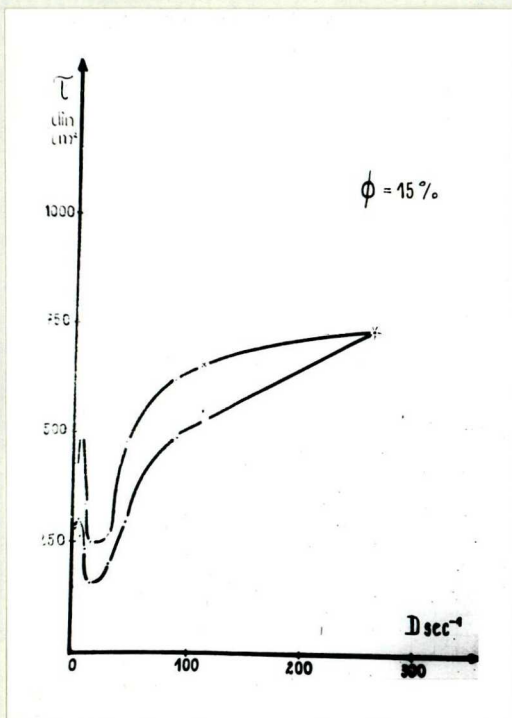
Precipitált bárium-szulfát petróleum közegű szuszpenzióinak
folyásgörbéi



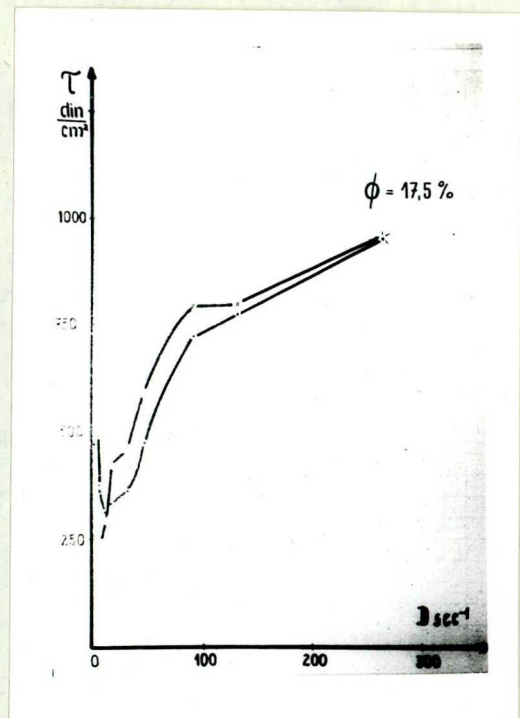
3.5. ábra.



3.6. ábra.

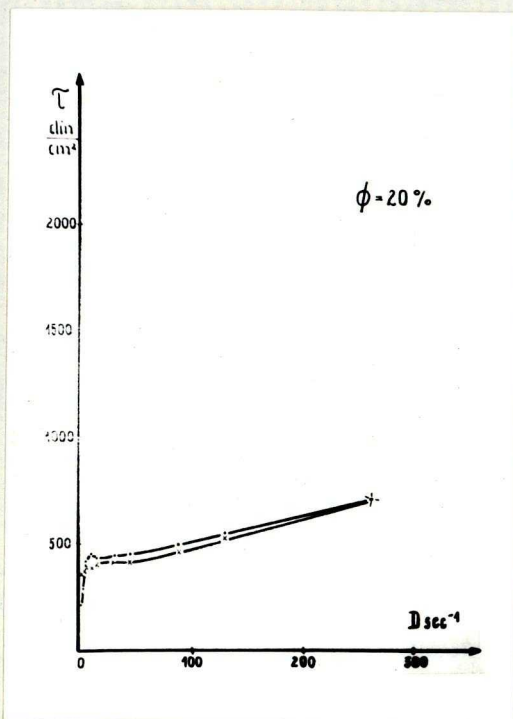


3.7. ábra.

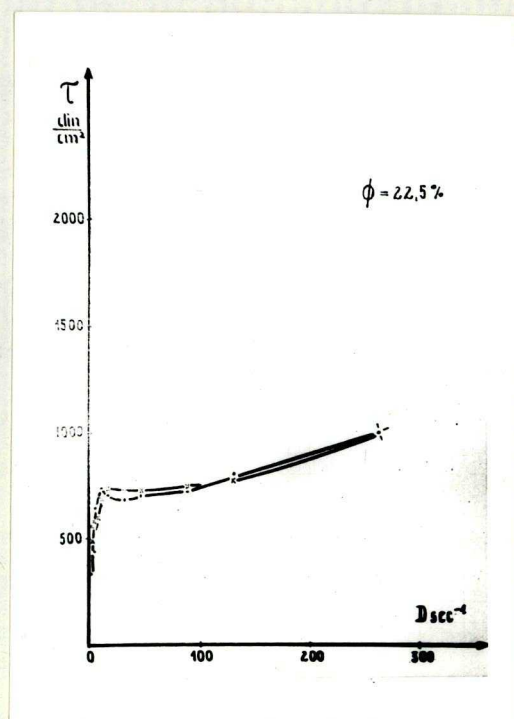


3.8. ábra.

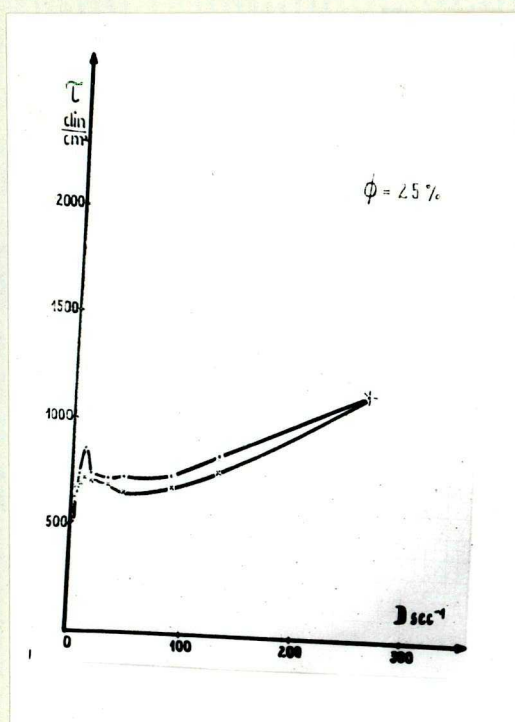
Precipitált bárium-szulfát lenolaj közegű szuszpenzióinak
folvágásgörbéi



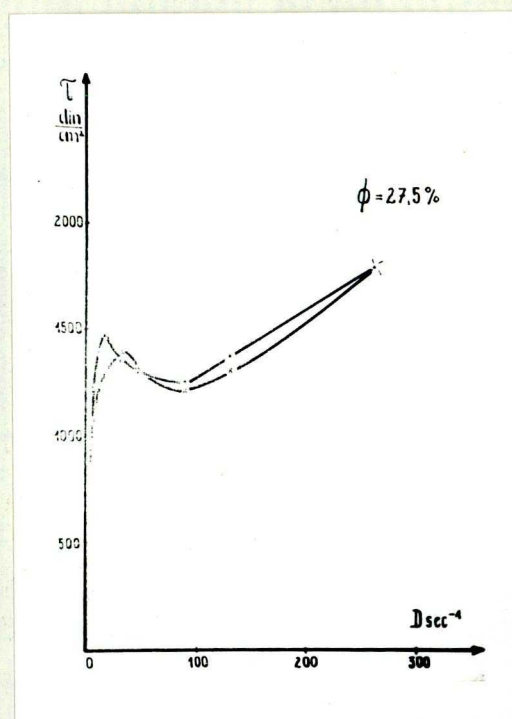
3.9. ábra.



3.10. ábra.



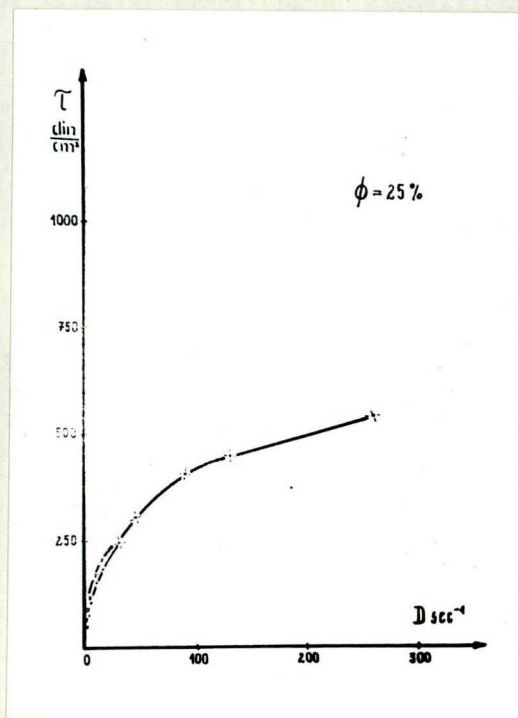
3.11. ábra.



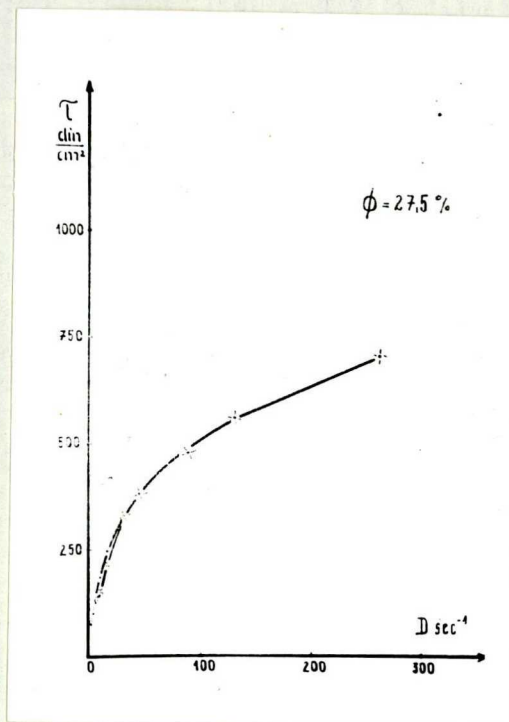
3.12. ábra.

Precipitált bárium-szulfát amilalkohol közegű szuszpenzióinak

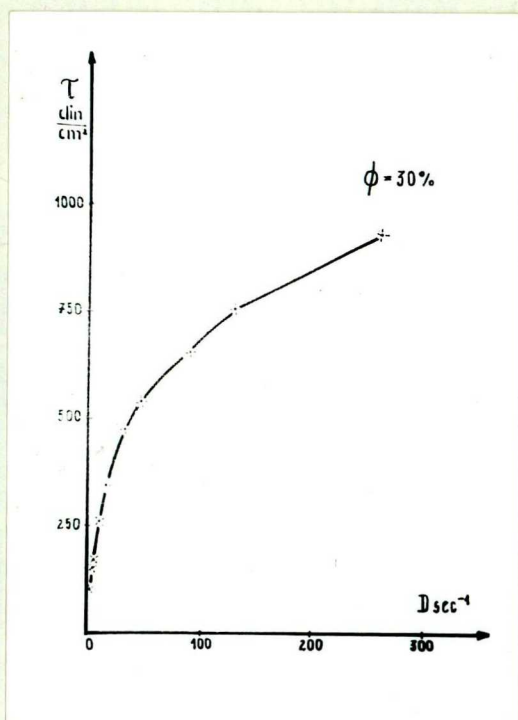
folyásgörbéi



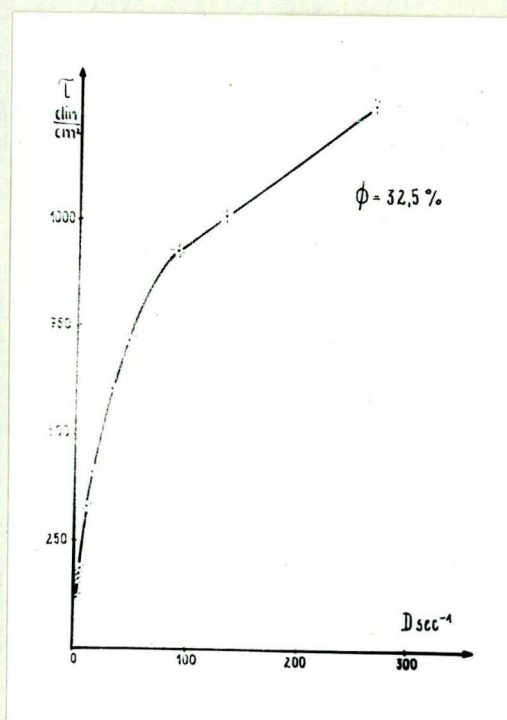
3.13. ábra.



3.14. ábra.

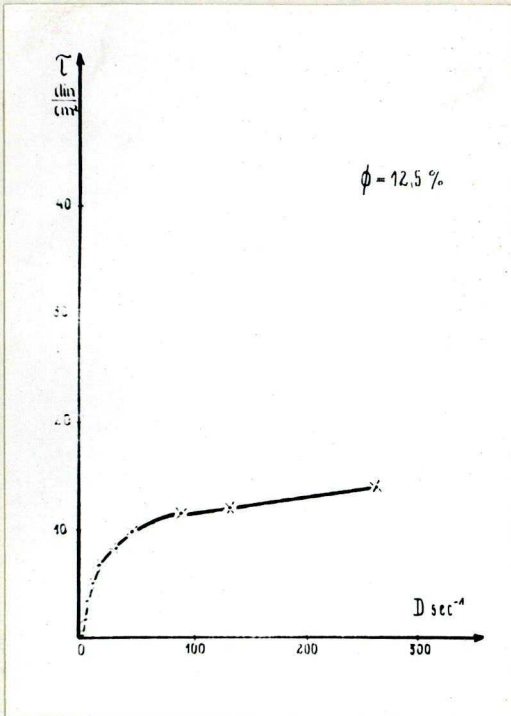


3.15. ábra.

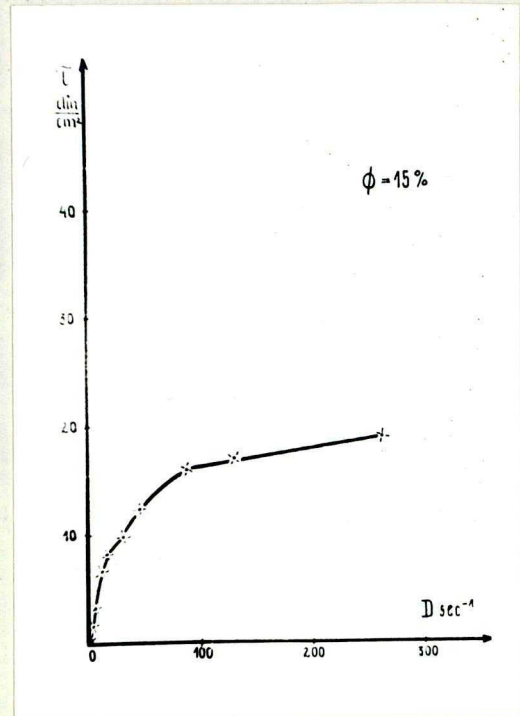


3.16. ábra.

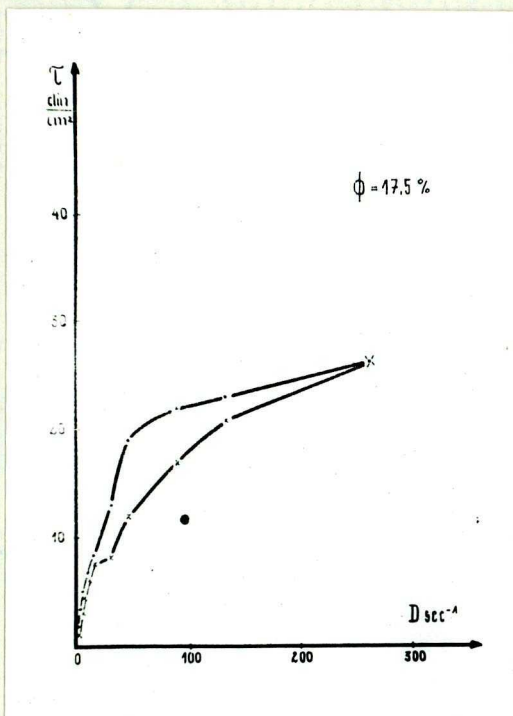
0.2% Zn-naftenáttal kezelt bárium-szulfát szuszpenzióinak folyásgörbéi



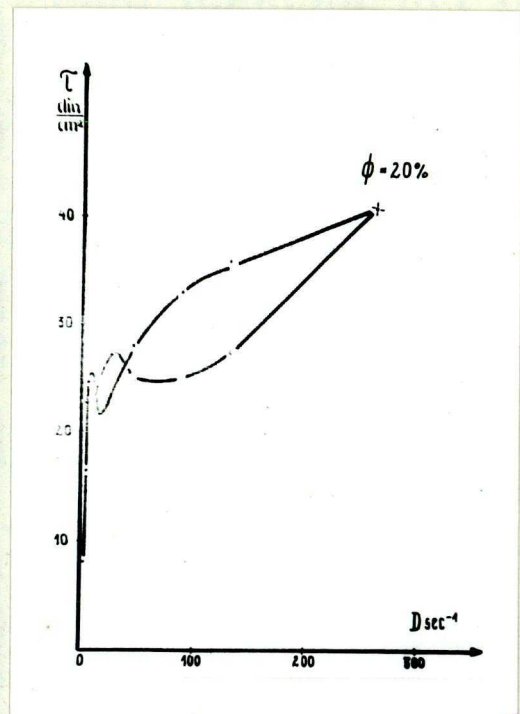
3.17. ábra.



3.18. ábra.



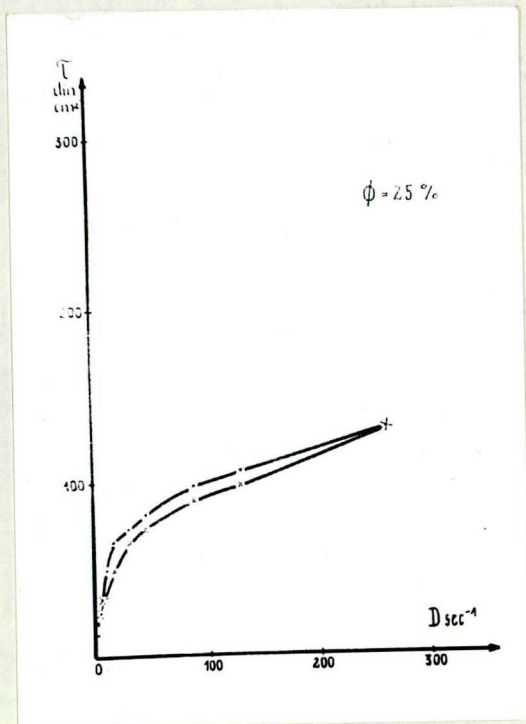
3.19. ábra.



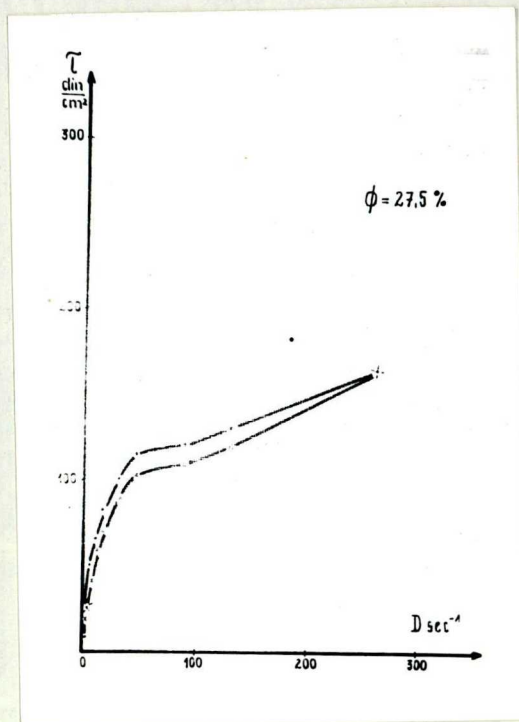
3.20. ábra.



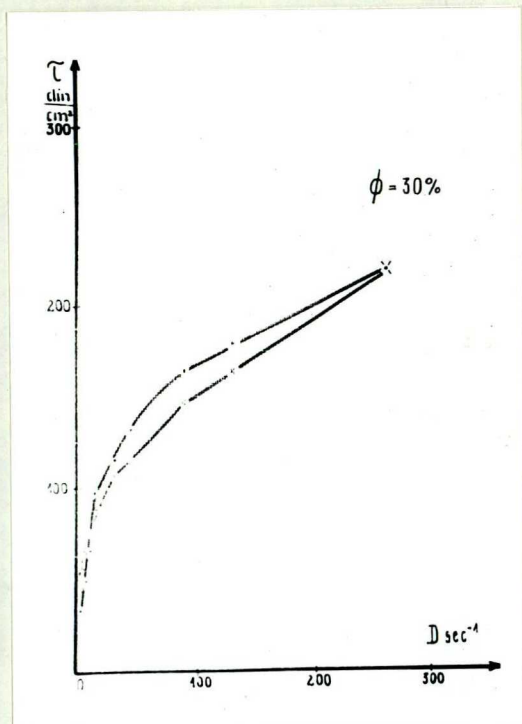
0.4% Zn-naftenáttal kezelt bárium-szulfát szuszpenzióinak folyásgörbéi



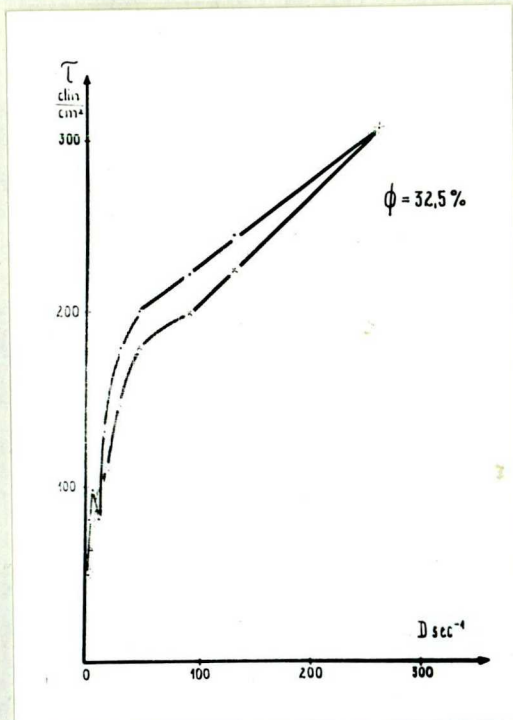
3.21. ábra.



3.22. ábra.

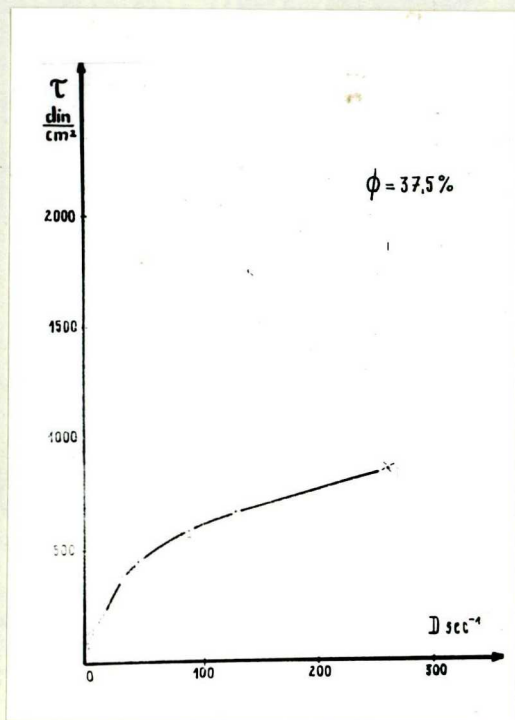


3.23. ábra.

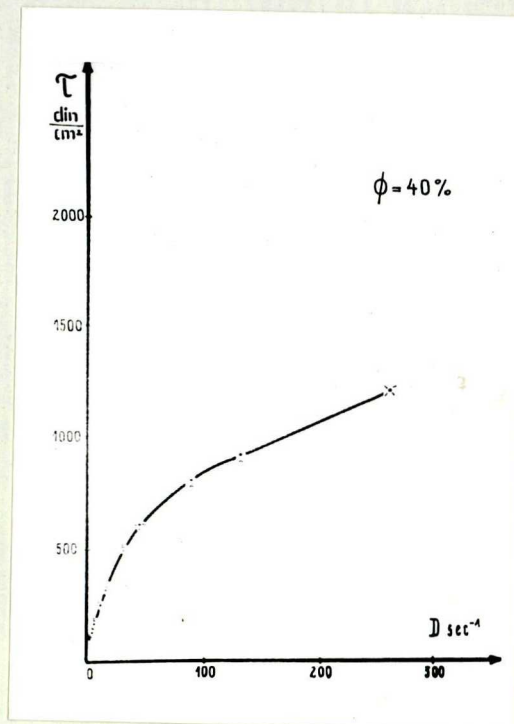


3.24. ábra.

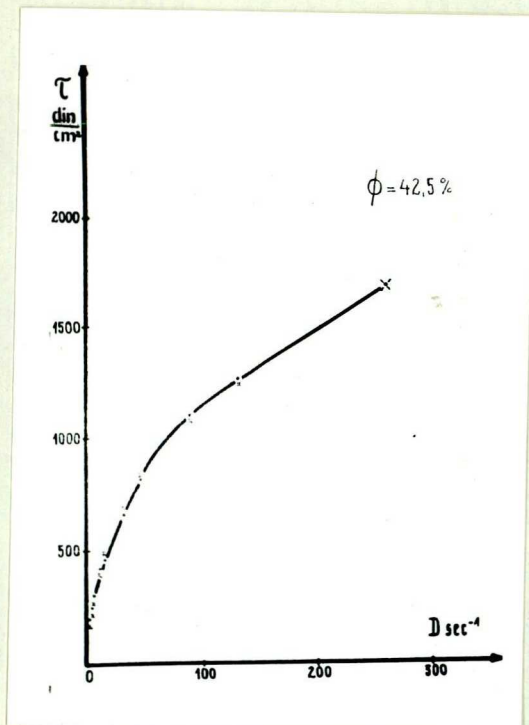
0.8% Zn-naftenáttal kezelt bárium-szulfát szuszpenzióinak folyásgörbéi



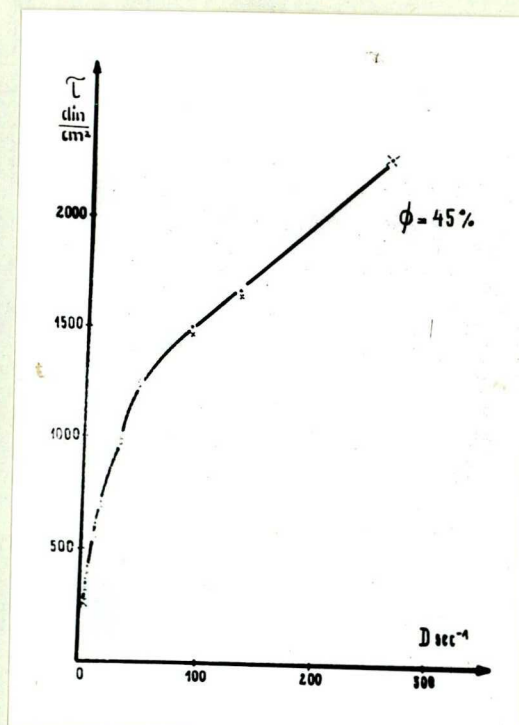
3.25. ábra.



3.26. ábra.

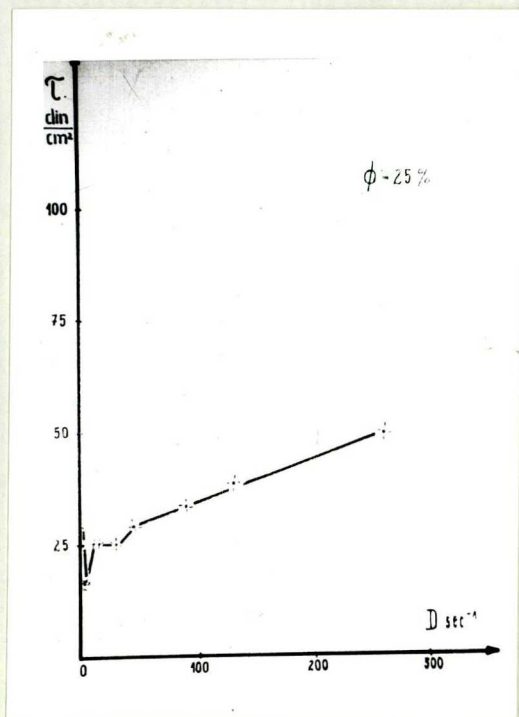


3.27. ábra.

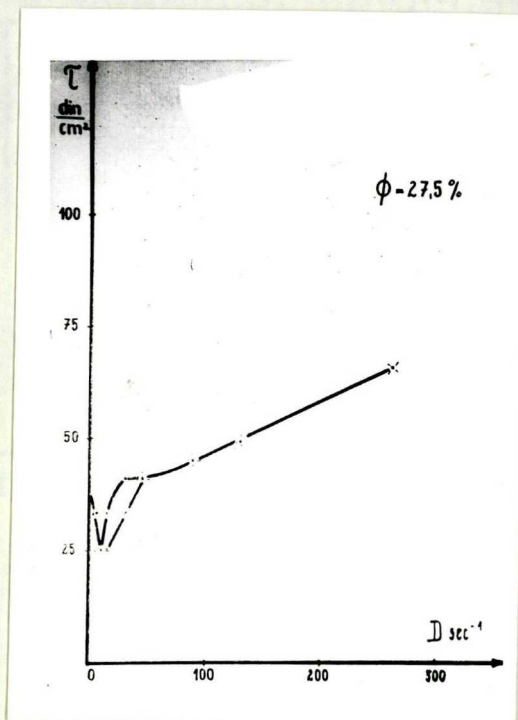


3.28. ábra.

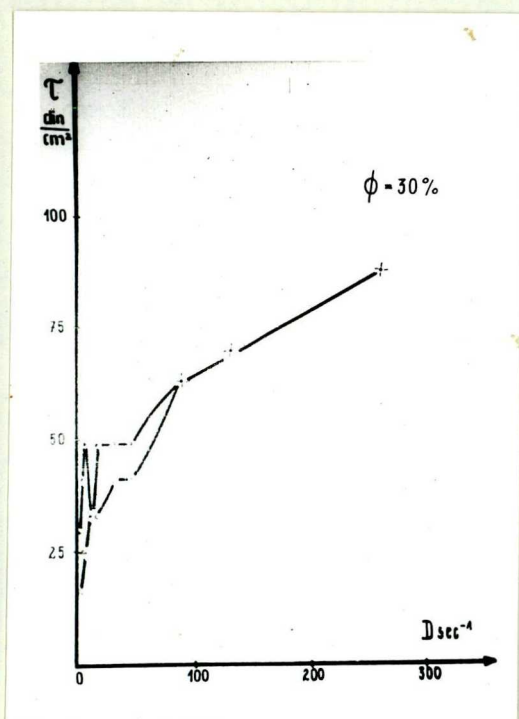
0,2% Na-oleáttal organofilizált bárium-szulfát szuszpenziók folyásgörbéi



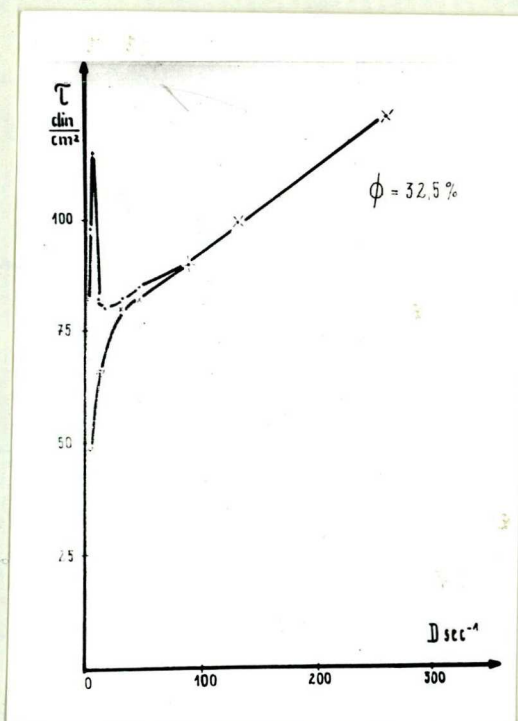
3.29. ábra.



3.30. ábra.

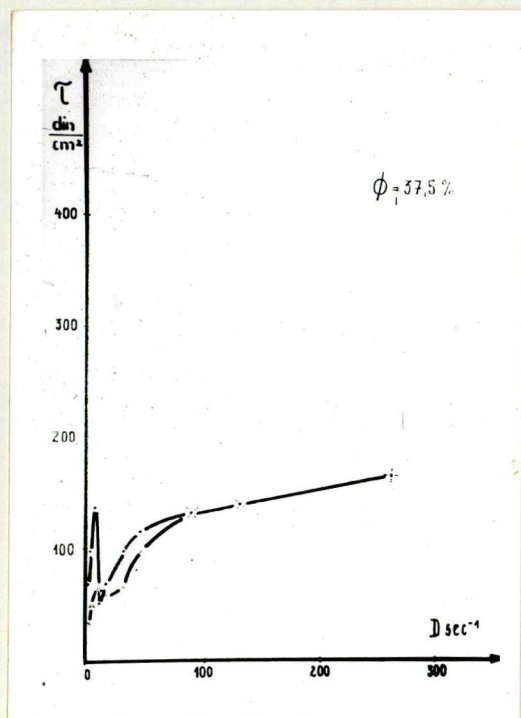


3.31. ábra.

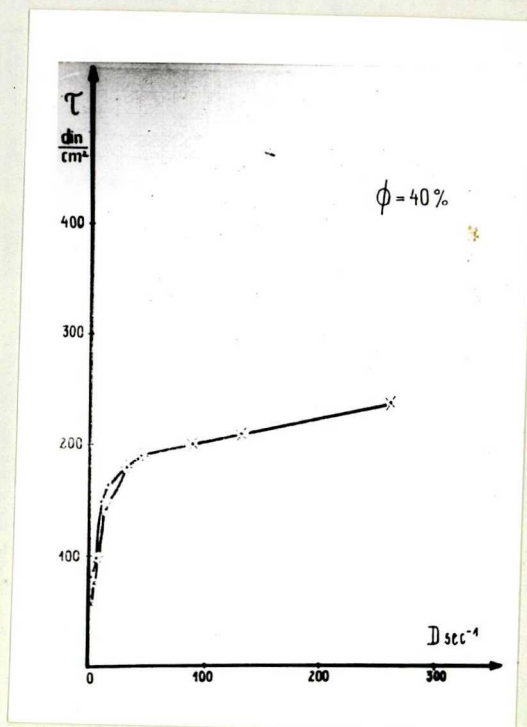


3.32. ábra.

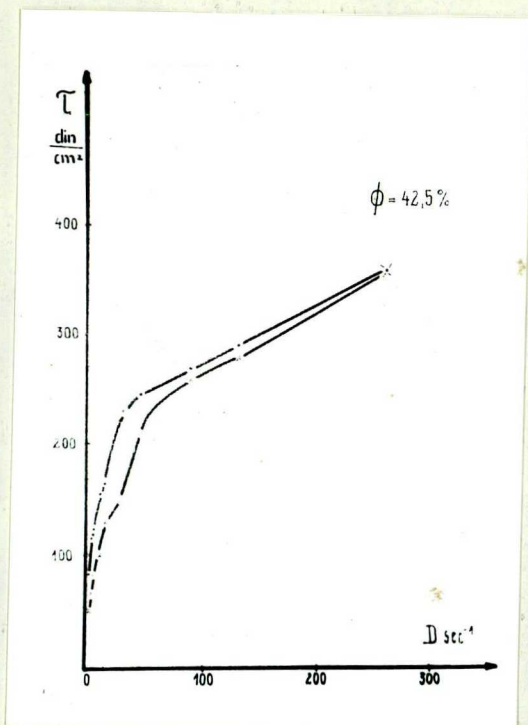
0.4% Na-oleáttal organofilizált bárium-szulfát szuszpenziók folyásgörbéi



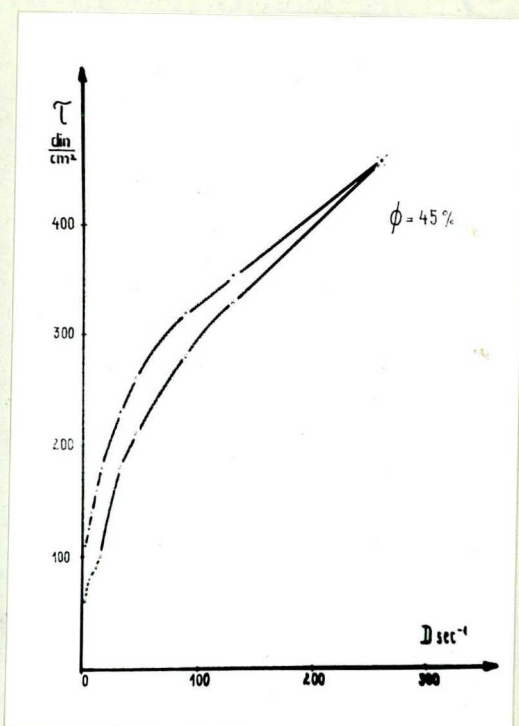
3.33. ábra.



3.34. ábra.

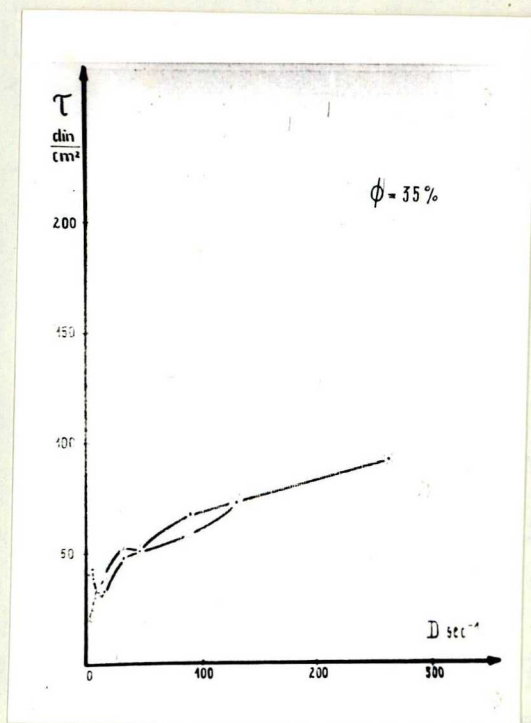


3.35. ábra.

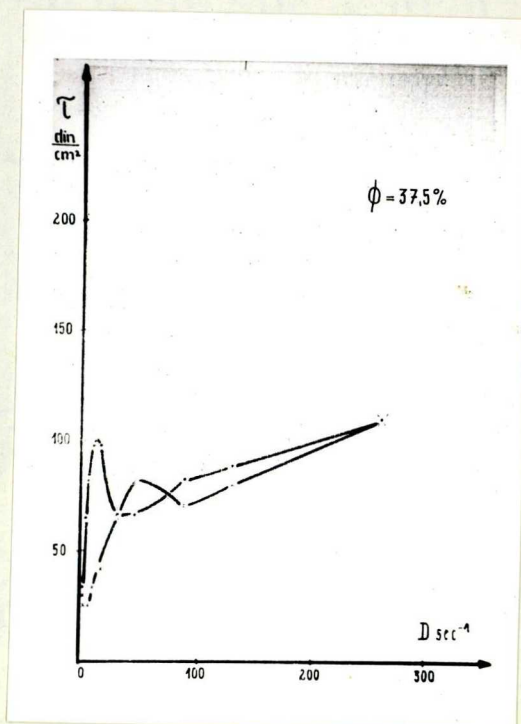


3.36. ábra.

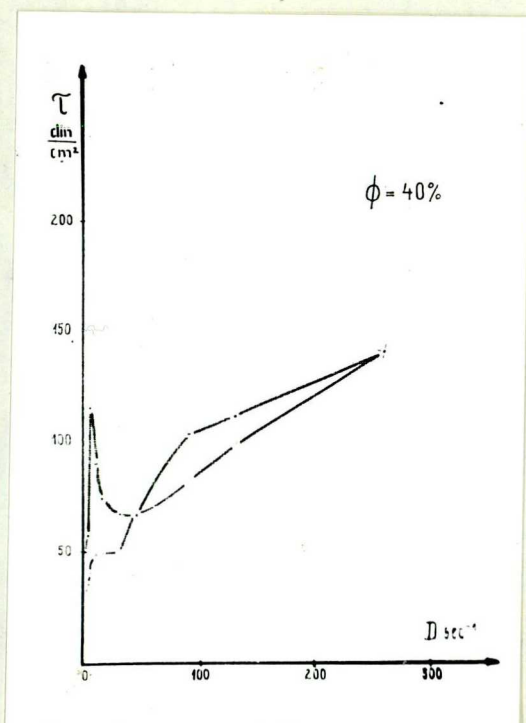
0.8% Na-oleáttal organofilizált bárium-szulfát szuszpenziók folyásgörbéi



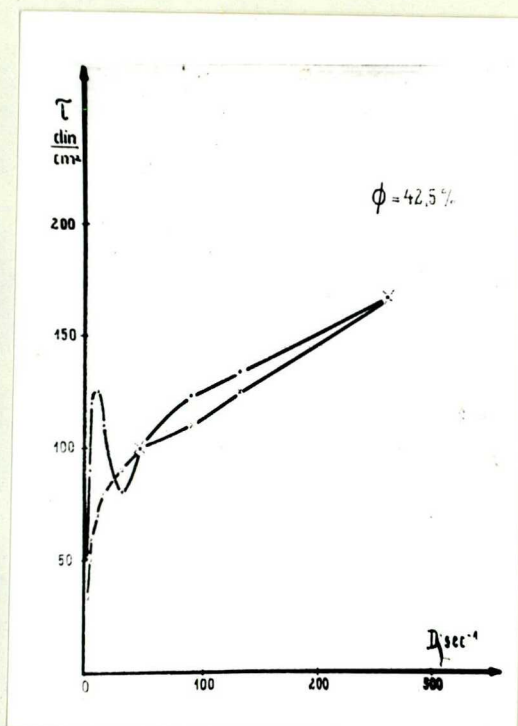
3.37. ábra.



3.38. ábra.



3.39. ábra.



3.40. ábra.

3.4. táblázat

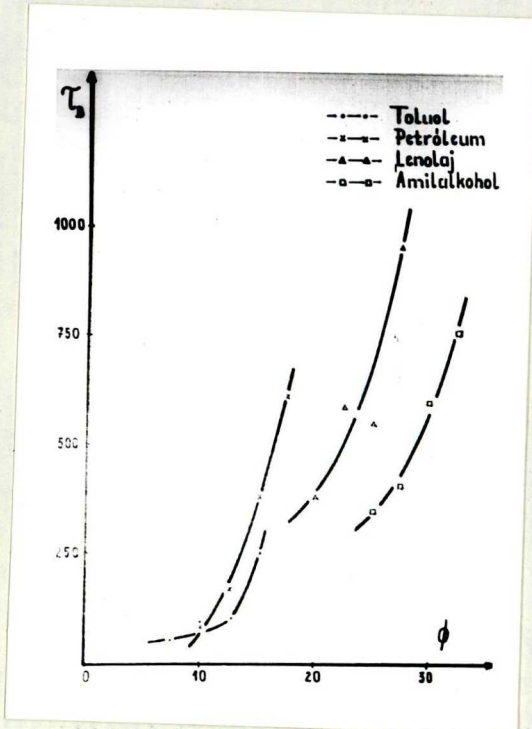
Közeg	ϕ	η_{pl}	τ_B	τ_h	τ_R
Toluol	7,5	0,43	50	165	75
	10,0	0,92	90	230	125
	12,5	1,18	100	490	250
	15,0	2,67	250	1230	400
Petróleum	10,0	1,20	80	160	80
	12,5	1,37	165	260	100
	15,0	1,37	380	500	345
	17,5	1,41	610	660	400
Lenolaj	20,0	1,24	380	210	100
	22,5	1,56	590	330	130
	25,0	2,29	550	510	215
	27,5	3,05	960	820	265
Amilalkohol	25,0	0,75	350	50	50
	27,5	1,10	420	75	55
	30,0	1,30	600	100	70
	32,5	2,00	760	115	100

3.5. táblázat

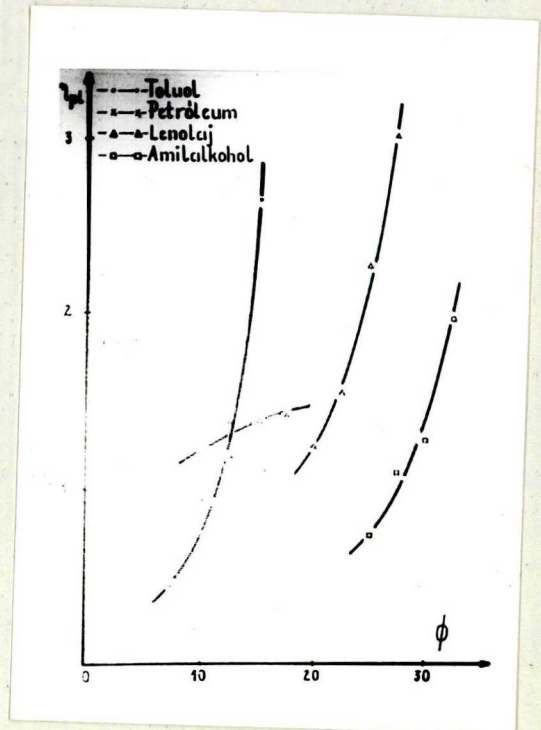
Zn-naftenát súly%-a a BaSO ₄ -ra	ϕ	η_{pl}	τ_B	τ_h	τ_R
0,2	12,5	0,014	10	9	7,5
	15,0	0,019	15	13	11
	17,5	0,025	20	17	15
	20,0	0,034	30	25	22
0,4	25,0	0,191	80	21	17
	27,5	0,244	100	27	22
	30,0	0,344	130	35	28
	32,5	0,500	180	48	38
0,8	37,5	1,49	460	90	97
	40,0	2,21	630	115	74
	42,5	3,21	850	155	98
	45,0	4,50	1120	200	135

3.6. táblázat

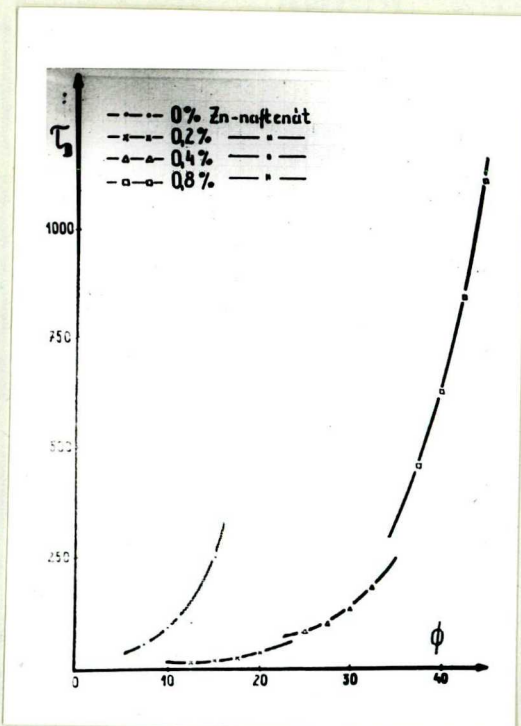
Na-oleát súly%-a a BaSO ₄ -ra	ϕ	η_{pl}	τ_B	τ_h	τ_R
0,2	25,0	0,09	25	35	8
	27,5	0,11	35	50	12,5
	30,0	0,14	50	70	16
	32,5	0,18	70	100	20
0,4	37,5	0,19	115	65	16
	40,0	0,32	180	130	25
	42,5	0,53	220	115	25
	45,0	0,80	250	200	45
0,8	35,0	0,14	55	45	16
	37,5	0,18	70	60	25
	40,0	0,20	85	75	25
	42,5	0,26	100	100	40



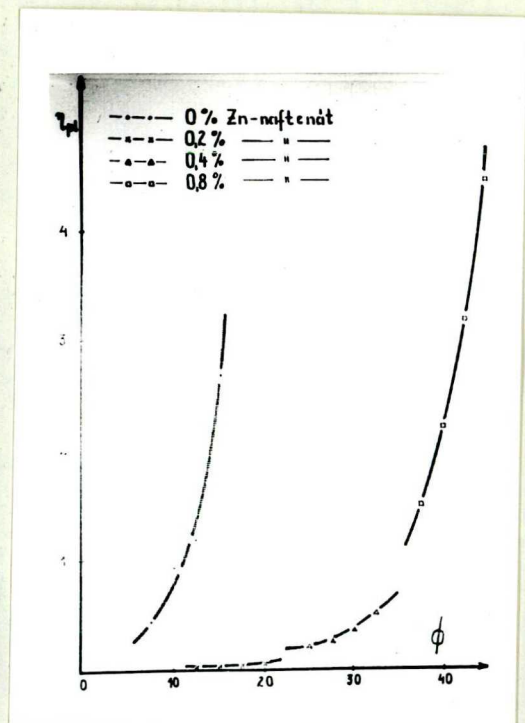
3.41. ábra.



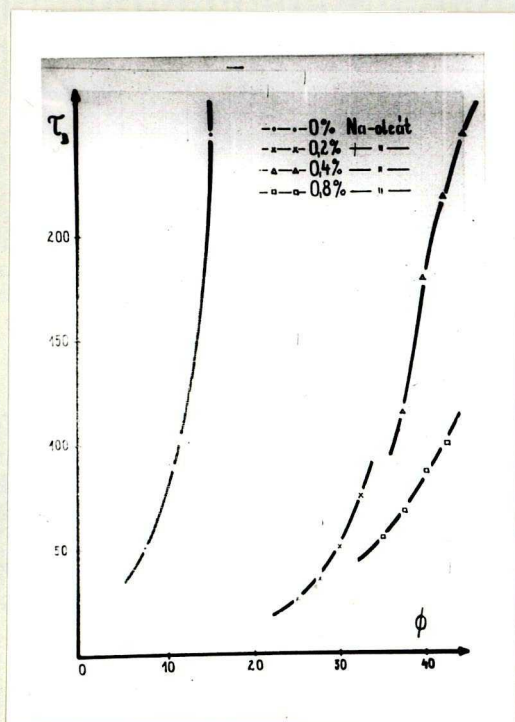
3.42. ábra.



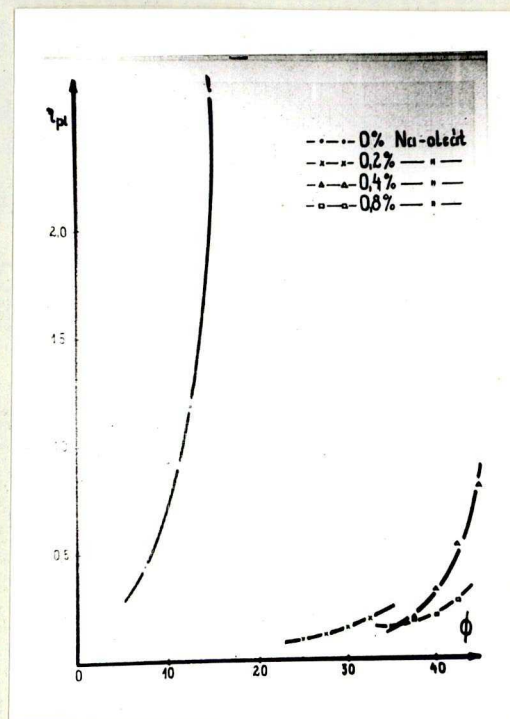
3.43. ábra.



3.44. ábra.

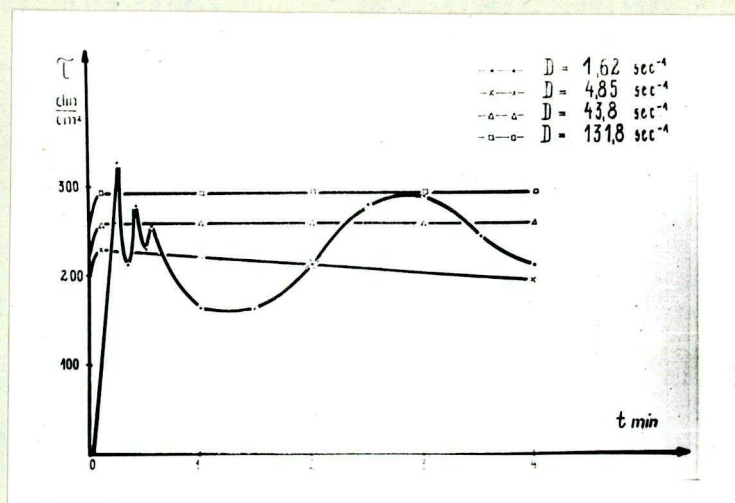


3.45. ábra.



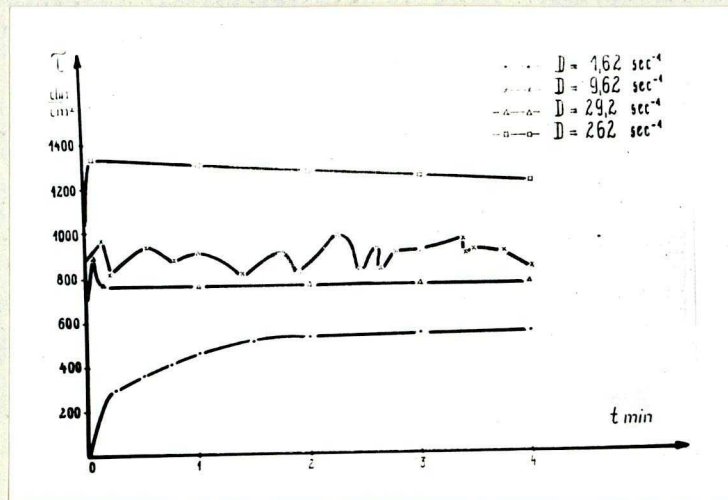
3.46. ábra.

Toluol közegű 10%-os szuszpenzió $\tau = f / t$ görbéi



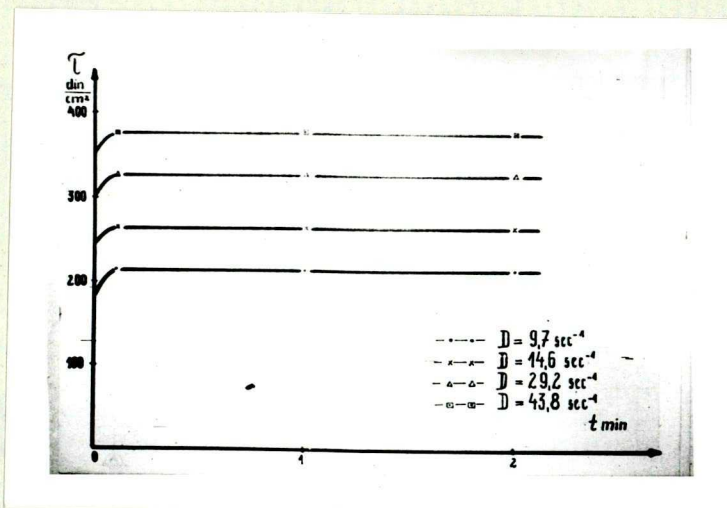
3.47. ábra.

Lenolaj közegű 25%-os szuszpenzió $\tau = f / t$ görbéi



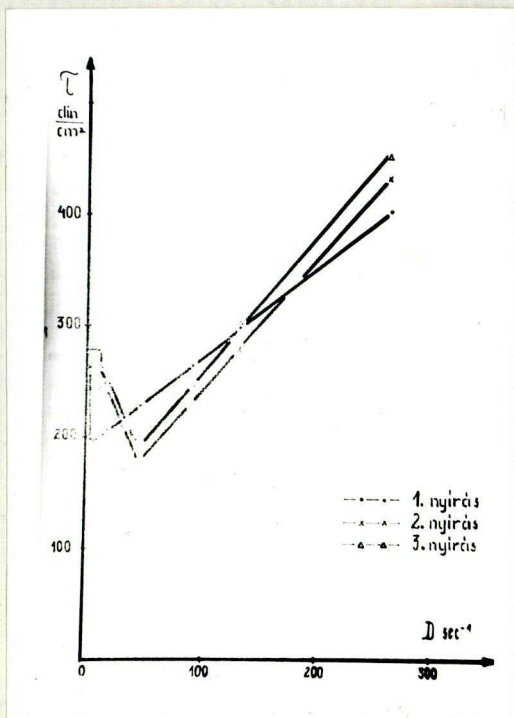
3.48. ábra.

Amilalkohol közegű 25%-os szuszpenzió $\tau = f / t$ görbéi

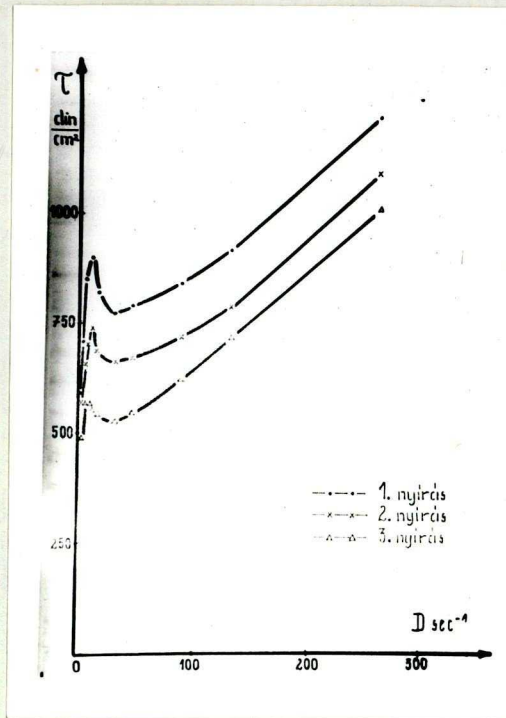


3.49. ábra.

Toluol közegű 10%-os és lenolaj közegű 25%-os szuszpenziók
ismételt nyírásakor felvett görbék



3.50. ábra.



3.51. ábra.

4. A Z EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a diszperz rész nedvesedése döntően befolyásolja a szuszpenziók szerkezetképzését. Különböző nedvesedés esetén az adott módszerrel vizsgálható szuszpenzió-koncentráció intervallum más és más koncentráció-tartományba esik. Ezért célszerűnek látszik először az adott adhéziós viszonyok esetén mért reológiai paraméterek koncentrációfüggésének tanulmányozása, majd a különböző adhézióju rendszerek azonos koncentrációjánál adódó értékek közvetlen összevetése helyett - erre sok esetben nincs is lehetőség - a paraméterek koncentrációfüggésének összehasonlítása. Így lehetőség nyílik a két tényező - a szuszpenzió-koncentráció és az adhézió - hatásának szétválasztására, illetve együttes hatásuk tanulmányozására is.

Az általam meghatározott reológiai paraméterek közül csak a τ_B , a τ_h és az η_{pl} koncentrációfüggésére találunk az irodalomban összefüggéseket. A többi paraméter - pl. a folyásgörbék alakja, a hiszterézishurok területe stb. - koncentrációfüggésére még kvalitatív utalás is alig fordul elő, mivel a szuszpenzió-koncentráció variálását a szerzők a legritkább esetben végezték el.

A továbbiakban először a számszerűen is, majd a csak minőségileg értékelhető paraméterek tárgyalására térek rá.

4.1. A POLYÁSHATÁR ÉS A VISZKOZITÁS KONCENTRÁCIÓFÜGGÉSÉNEK TANULMÁNYOZÁSA

4.1.1. Kísérlet a reális szuszpenziók folyáshatára és viszkozitása koncentrációfüggésének leírására

Az irodalmi közlemények szerzőinek legtöbbje /88-91, 94-97/ egymást nem vonzó gömbök szuszpenzióinak viszkozitását vezeti le; más szerzők pedig olyan paraméterek ismeretét is megkövetelik, melyekhez sok egyszerűsítést tartalmazó elméleti megfontolások /pl. monodiszperz vagy meghatározott méreteeloszlásu, diszkrét gömbökből álló rendszerek szerkezetére vonatkozó elképzelések stb./ alapján lehet eljutni /73, 85, 99/.

A szuszpenziók reológiai paramétereinek, így viszkozitásának és folyáshatárának meghatározásában is a részecskék között működő adhézió és az általa befolyásolt szerkezetképzés a döntő.

A legtöbb szerző eltekint attól, hogy a diszperz rész mennyiségének növelésekor - az anyagi minőség által meghatározott mértéknél - olyan koncentráció-tartományba lépünk, amikor a szerkezetképzés döntővé válik.

Az adhéziós viszonyok elhanyagolásából származik az is, hogy egy-két bemutatott összefüggéstől eltekintve /kivétel pl. az 1.19., 1.26. és 1.30. egyenlet/, a diszperz rész anyagi minőségétől függetlenül, azonos koncentrációju szuszpenziókra azonos viszkozitási érték adódik, mivel az összefüggések többsége bármelyik rendszer viszkozitásának koncentrációfüggésére azonos meredekséget ír elő. A kísérleti eredmények /3.41-3.46. ábra/ azonban azt mutatják, hogy különböző adhéziós viszonyoknál mind az azonos koncentrációju szusz-

penziók viszkozitása, illetve folyáshatára, mind e paraméterek koncentrációfüggésének meredeksége különböző.

Ujabb problémát jelent, hogy a szuszpenziók szerkezetképzését, így a reológiai paraméterek értékét és koncentrációfüggésének meredekségét meghatározó tényezők jórészt még ismeretlenek előttünk, illetve a már ismert néhány tényező hatását ezideig rendszeres vizsgálatokkal nem derítették föl, így számszerű kapcsolatba még nem hozhatók a reológiai paraméterekkel.

A komplikáló tényezőket figyelembe véve, egzakt levezetés feltételei még nem értek meg. Járhatónak látszik az az ut, ha kiindulási alapként egy, a szerkezetképzéshez minimálisan szükséges ϕ_0 koncentrációjú szuszpenzió τ_0 folyáshatárát és η_0 viszkozitását választjuk, majd ezeknek az értékeknek a koncentráció hatására történő megváltozását tanulmányozzuk. Az így kiválasztott τ_0 és η_0 értékek magukba foglalják az adott adhéziós viszonyok esetén a részecskék száma, mérete és méreteloszlása, a részecskék felületének strukturája és polaritása, a részecske alakja, a részecske és a közeg közti - esetleg specifikus - kapcsolat, a közeg polaritása, dielektromos és molekulaszervezeti sajátosságai stb. által előidézett effektusokat.

Hilbert /129/ felhívta a figyelmet arra, hogy a térbetöltés - és vele a koordinációs szám - csökkentése egy határig lehetséges csak az összefüggő térhálójú rendszerben. Egy határnál megszakad a részecskék közti kapcsolat, és egy minőségileg új rendszer keletkezik. A még összefüggő térhálójú szuszpenzióknak ezt a ϕ_0 alsó határkoncentrációját Kézdi /130/ a rendszer un. "olvadáspontjának" nevezi, mivel nagyobb hézagterfogat esetén a rendszer szabadon folyik, éppugy, mint a kristályos szilárd test olvadáspontjának elérésekor. E koncentráció értéke adott koordinációs szám és

részecskealak esetén jól definiált /129, 130/, polimorf és polidiszperz rendszereknél az alsó határkoncentráció a részecskék diszperziós paramétereinek függvénye, a részecskék közötti erőhatások pedig újabb módosításokat jelentenek.

Michaels és Bolger /17, 18/ flokkulált kaolin szuszpenziókkal végzett ülepedési és reológiai vizsgálatai is kiemelik a szerkezetképzéshez szükséges koncentráció jelentőségét, és kimutatják, hogy mások a viszonyok e koncentráció alatti és mások e koncentráció fölötti térbetöltések esetén.

Ezt a ϕ_0 alsó határkoncentrációt - helyesebben a ϕ_0 kiszámításához általam alapul vett V_u üledéktérfogatot - Buzágh /11, 30/ a rendszer adhéziós viszonyaira jellemzőnek tartotta.

A reális durva diszperz rendszereknél, a szuszpenzióknál - jelenlegi ismereteink és reológiai mérőberendezéseink mellett - viszonylag egzakt és reprodukálható módon csak a nem ülepedő rendszerek vehetők számba. A ϕ_0 pedig egyuttal a nem ülepedő szuszpenziók legkisebb koncentrációja is, így a hozzárendelhető τ_0 folyáshatárt és η_{pl} viszkozitást jogosan jelölhetjük ki kiindulási alapnak.

Az irodalomból /13, 25-27/ ismeretes, hogy a részecskék közti kölcsönhatás a részecskék egymástól való távolságától függ: a kölcsönhatás a távolság növekedtével csökken. Mivel a szuszpenziók koncentrációjának növekedtével csökken a távolság a részecskék között, ezért a koncentráció növelése növeli a részecskék közti kölcsönhatást is.

A szuszpenziók folyáshatárának és viszkozitásának növekedését tehát $\phi - \phi_0$ függvényének tekinthetjük. Ezzel egyuttal figyelembe vettük a szerkezetképzéshez minimálisan szükséges ϕ_0 koncentrációt is, melyet tehát az üledékben betöltött térfogati koncentrációval tekintettem azonosnak, mivel Rebinder /14/ szerint az

aggregációsan stabil vagy részben destabilizált hig szuszpenziók ülepedésekor kapott üledék alapvető mechanikai sajátosságai megegyeznek a koncentrált szuszpenziókéval.

Figyelembe kell még venni, hogy nemcsak a részecskék közti távolság - azaz a részecskéket elválasztó folyadékfilm vastagsága -, de a kötéspontok száma, a koordinációs szám is megváltozik a koncentráció növekedésével. Michaels és Bolger /18/ - Rumpf /131/ formuláját alkalmazva - a koordinációs számot fordított arányba állítják a közeg $/100 - \phi /$ térfogatszázalékával.

A reológiai paraméterek tehát $/\phi - \phi_0/$ -nak és $/100 - \phi /^{-1}$ -nek függvényei. E függvénnyel szemben egyrészt az a követelmény, hogy ha $\phi \rightarrow \phi_0$, akkor $\tau_B \rightarrow \tau_0$ és $\eta_{pl} \rightarrow \eta_0$. Másrészt - tekintettel arra, hogy a reális szuszpenziók polidiszperz rendszerek - a reológiai paraméterek a teljes térbetöltés felé haladva tartanak a végtelenbe:

$$\phi \rightarrow 100, \text{ akkor } \tau_B \rightarrow \infty, \text{ illetve } \eta_{pl} \rightarrow \infty.$$

Több olyan függvény szerkeszthető, mely elegendő tesz a fenti követelményeknek és le is tudja írni különböző adhézió esetén a különböző meredekségűnek adódó koncentrációfüggést. Ha feltételezzük azt, hogy adott adhéziós viszonyok esetén a koordinációs számnak és a részecskék közti távolságnak ugyanazon hatványa szerint nő a részecskék közti kölcsönhatás a szuszpenzió-koncentráció növekedésével, akkor célszerűnek látszik a

$$\tau_B = \tau_0 \left(1 + \frac{\phi - \phi_0}{100 - \phi} \right)^n \quad /4.1./$$

illetve az

$$\eta_{pl} = \eta_0 \left(1 + \frac{\phi - \phi_0}{100 - \phi} \right)^m \quad /4.2./$$

alakú összefüggéseket választani, ahol τ_B és η_{pl} a ϕ , τ_0 és η_0 pedig a ϕ_0 koncentrációjú szuszpenziók Bingham-féle folyáshatára és

plastikus viszkozitása. A τ_0 és η_0 üledékek reológiai vizsgálatával mérhető, illetve az

$$S = \frac{\phi - \phi_0}{100 - \phi} \quad /4.3./$$

jelölés bevezetése után az összefüggések

$$\lg \tau_B = \lg \tau_0 + n \lg /1 + S/ \quad /4.4./$$

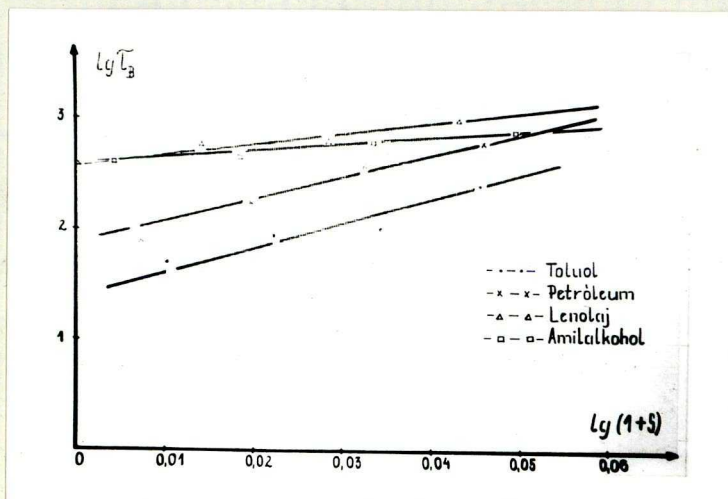
$$\lg \eta_{pl} = \lg \eta_0 + m \lg /1 + S/ \quad /4.5./$$

logaritmizált alakban való ábrázolása esetén számolható, az n és m exponensekkel együtt.

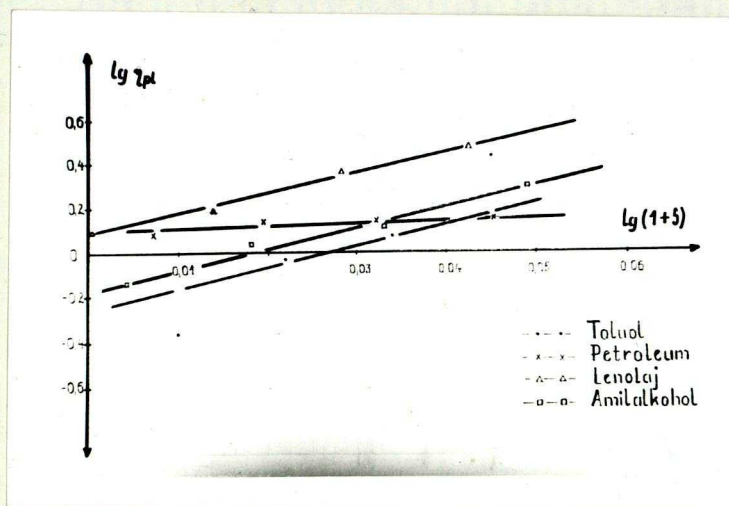
A /4.1./ és /4.2./ egyenletek alkalmazhatóságának legfőbb kritériuma, hogy a kapott mérési eredmények alapján a /4.4./ és /4.5./ alakban ábrázolva lineárist nyerjünk, a tengelymetszetből meghatározható τ_0 és η_0 pedig a kísérleti hibák határain belül egyezzenek a mért értékekkel.

4.1.2. Bárium-szulfát organoszuszpenziók folyáshatára és viszkozitása

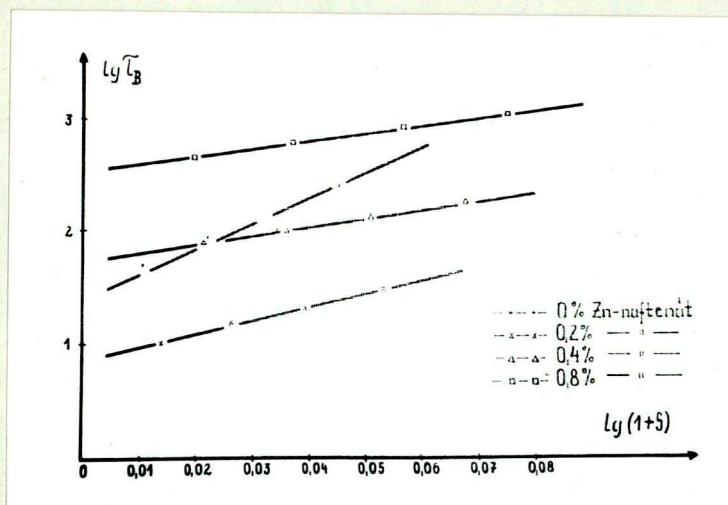
A 3. fejezetben összefoglalt kísérleti eredmények kvantitatív értékelésének első mozzanataként a /4.4./ és /4.5./ összefüggések alapján ábrázoltam a 4.1-4.6. ábrákon a vizsgált szuszpenziók Bingham-féle folyáshatárának és plastikus viszkozitásának a logaritmusát a $\lg /1 + S/$ függvényében. Az ábrák segítségével meghatározható τ_0 , η_0 , valamint n és m értékeket a 4.1-4.3. táblázatban foglaltam össze.



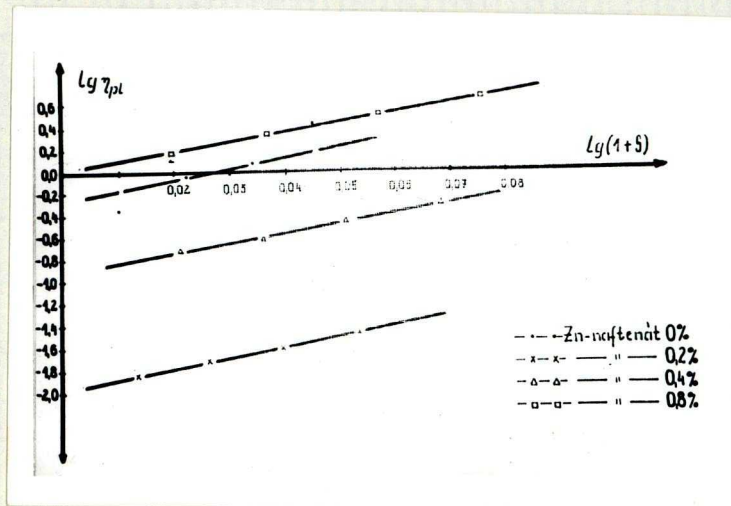
4.1. ábra



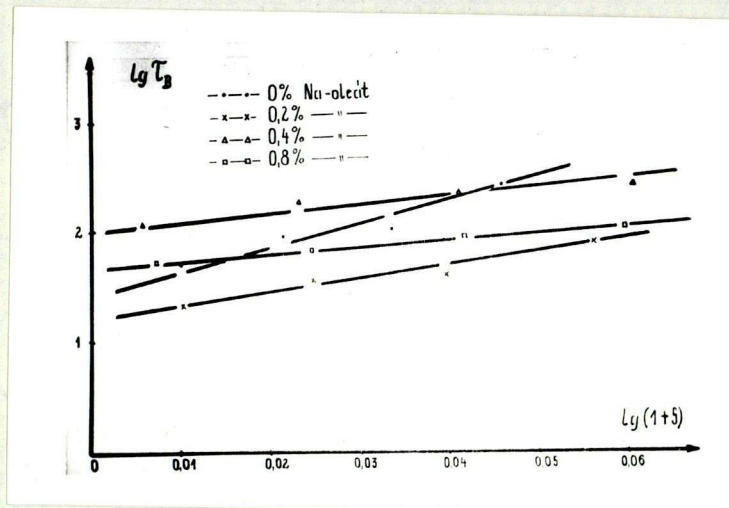
4.2. ábra



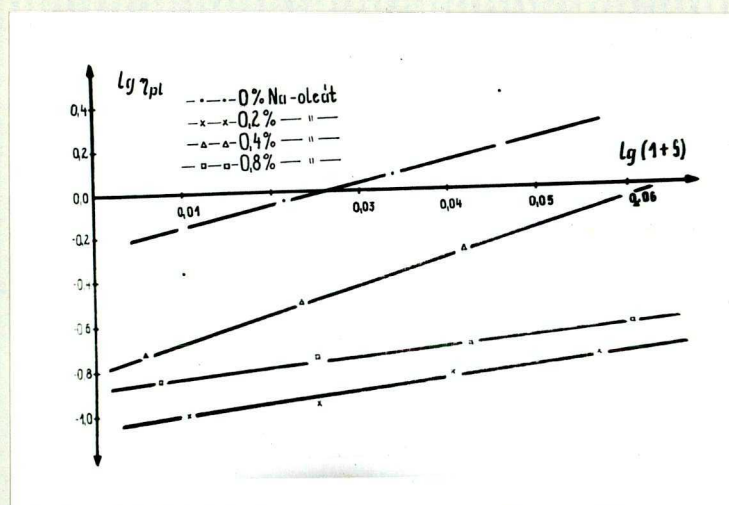
4.3. ábra



4.4. ábra



4.5. ábra



4.6. ábra

4.1. táblázat

Közeg	ϕ_o	τ_o	n	η_o	m
Toluol	5,4	25	22,2	0,55	9,3
Petróleum	8,5	80	19,8	1,25	1,8
Lenolaj	20,0	320	11,5	1,24	9,2
Amilalkohol	25,0	350	8,8	0,67	9,6

4.2. táblázat

Zn-naftenát súly%-a a BaSO ₄ -ra	ϕ_o	τ_o	n	η_o	m
0,2	9,7	7	11,6	0,01	10,9
0,4	21,3	55	7,4	0,12	9,1
0,8	34,7	355	6,6	1,15	7,9

4.3. táblázat

Na-oleát súly%-a a BaSO ₄ -ra	ϕ_o	τ_o	n	η_o	m
0,2	23,2	20	10,1	0,09	5,3
0,4	36,7	100	6,2	0,17	10,8
0,8	33,9	45	6,5	0,13	4,9

Amint a 4.1-4.6. ábrák mutatják, a /4.1./ és /4.2./ összefüggések viszonylag jól leírják a szuszpenziók Bingham-féle folyáshatárát és plastikus viszkozitását a koncentráció függvényében.

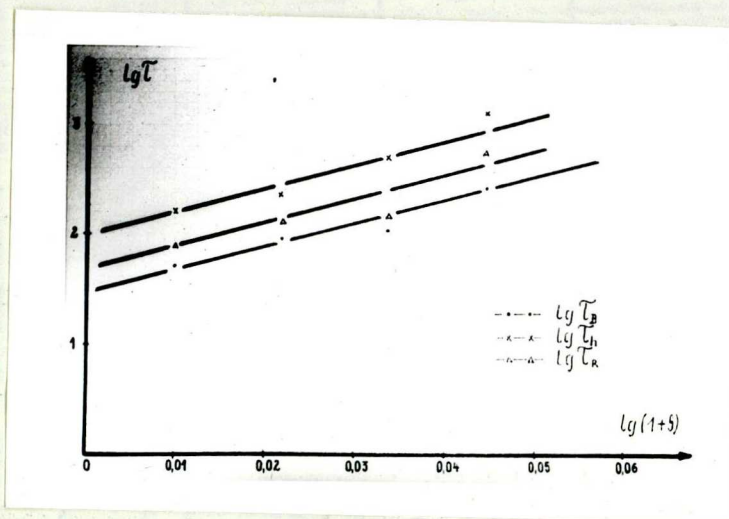
Kísérletképpen tiszta közegek esetén meghatároztam a főzőpohárban ülepitett szuszpenziókban kialakult üledék folyáshatárát és viszkozitását is. A mérések eredményét a 4.4. táblázat tartalmazza, összehasonlításként melléjük a 4.1. táblázatban lévő számított értékek is szerepelnek.

4.4. táblázat.

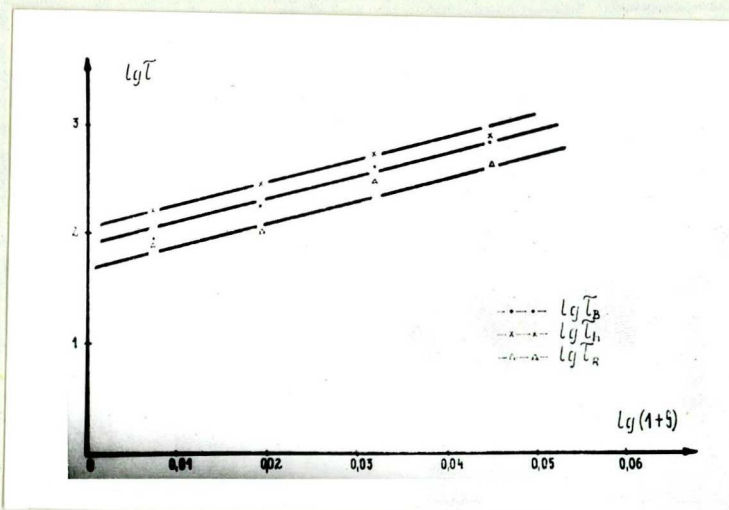
Közeg	τ_0		η_0	
	számított	mért	számított	mért
Toluol	25	40	0,55	0,85
Petróleum	80	130	1,25	0,98
Lenolaj	320	280	1,24	1,35
Amilalkohol	350	320	0,67	0,88

Ha a koherens organoszuszpenziók mérése hibájának nagyságrendjét figyelembe vesszük /132/, akkor a 4.4. táblázatban összefoglalt mért és számított értékek közötti egyezést kielégítőnek tekinthetjük. A mérések hibáján kívül az eltérésekre magyarázatot adhat az a kísérleti tény /17, 18/ is, hogy a ϕ_0 nem tekinthető abszolút értéknek, hanem az edény méreteitől függ, tehát más lesz a számértéke szűk résben, kémcsőben vagy főzőpohárban, ha az eltérés nem is számottevő.

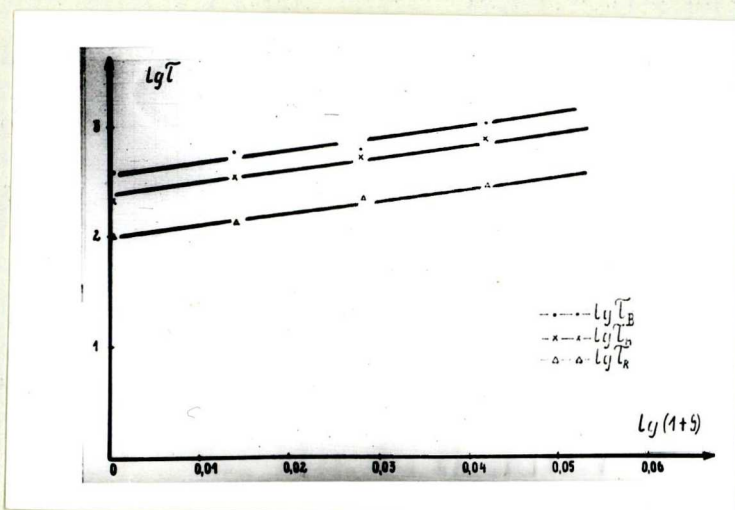
Az irodalmi áttekintés alapján láthattuk, hogy a τ_h határnyíró-feszültséget, a τ_B Bingham-féle és a τ_R maradó folyáshatárt volta-képpen azonos tényezők határozták meg, értékükben az okoz csak eltérést, hogy különböző mértékben lenyírt, illetve ép szerkezettel rendelkező rendszerekhez rendelhetők. Így várható, hogy a τ_B mellett a τ_h és τ_R is leírható a 4.1. összefüggéssel, hogy ez valóban így van, azt a toluol közeg példáján a 4.7., a petróleum esetén a 4.8., lenolaj közegű szuszpenzióknál pedig a 4.9. ábrákon mutatom be.



4.7. ábra



4.8. ábra



4.9. ábra

A 4.7-4.9. ábrák tanúsága szerint azonos nedvesedési viszonyok esetén azonos meredekséggel változik a koncentrációval a háromféle folyáshatár értéke. Márpedig a folyáshatárt a koncentráció mellett döntően a részecskék közti kötéspontok szilárdságán keresztül az adhézió határozza meg, így a /4.1./ egyenletben szereplő n exponens jellemzője lehet az adhézióknak.

A τ_B és η_{pl} koncentrációfüggésének leírására szolgáló egyenletek birtokában a két egyenlet hányadosával leírható a

$$P = \frac{\tau_B}{\eta_{pl}}, \quad /4.6./$$

illetve az /1.2./ összefüggéssel definiált /19/ Volarovics-féle plaszticitás koncentrációfüggése:

$$P = P_0 / 1 + S/P \quad /4.7./$$

ahol $P_0 = \tau_0 / \eta_0$, $p = -n - m$ pedig a plaszticitás koncentrációfüggésének meredeksége.

A ϕ_0 koncentrációra grafikusán nyert τ_h^0 és τ_R^0 , valamint a /4.7./ alapján számolt P_0 és p értékeket a 4.5-4.7. táblázatok tartalmazzák.

4.5. táblázat

Közeg	τ_h°	τ_R°	P_o	P
Toluol	100	47,5	47	12,9
Petróleum	100	47,5	64	18,0
Lenolaj	210	100	258	2,3
Amilalkohol	50	45	522	-0,8

4.6. táblázat

Zn-naftenát súly%-a a BaSO_4 -ra	τ_h°	τ_R°	P_o	P
0,2	6	5	700	0,7
0,4	15	12	460	-1,7
0,8	70	45	310	-1,3

4.7. táblázat

Na-oleát súly%-a a BaSO_4 -ra	τ_h°	τ_R°	P_o	P
0,2	30	6,5	220	4,8
0,4	60	13,5	590	-2,6
0,8	70	14	345	1,6

Ha áttekintjük a 4.1-4.3. táblázatokat, akkor megállapíthatjuk, hogy a rendszerek nedvesedésének az üledéktérfogat alapján való minősítése nem esetleges, és azt a reológiai mérések is alátámasztják.

Buzágh /30/ azt találta, hogy - egyébként azonos körülmények között - az adhézió csökkenésével csökken a nem duzzadó részecskékből álló rendszerek üledéktérfogata. Így érthető, hogy a részecskék közötti kölcsönhatás erősségére, tehát az adhézióra jellemző n exponens a kísérletek tanúsága szerint párhuzamosan változik az üledéktérfogattal. Az üledékekre jellemző τ_0 is mindvégig összhangban van az üledéktérfogatmérés kvalitatív megfigyeléseivel, és az üledék tömörödésével, tehát a fajlagos adhézió növekedésével együtt nő. A τ_0 -hoz hasonlóan változik a P_0 is, és az n -hez hasonlóan a p .

A viszkozitással kapcsolatban ilyen egyértelmű megállapításokat nem tehetünk. A nedvesedés javulásával kezdetben csökken, majd nőni kezd a viszkozitás, s vele a viszkozitás koncentrációfüggésének meredeksége is. Az n értékének ilyen megváltozása található a 4.1. és 4.3. táblázatban, mely utóbbiban a 0,8% Na-oleáttal "tulorganofilizált" bárium-szulfátnál fellépő nedvesedés-csökkenést is jelzi n értéke - a τ_0 , n , η_0 és ϕ_0 értékével együtt. Az η_0 minimumgörbe szerint való megváltozását pedig a 4.2. és 4.3. táblázat szemlélteti.

A paraméterek fenti lefutásának értelmezését lehetővé teszik az alábbi megfontolások.

A nedvesedés javulásával a részecskék felületén egyre vastagabb egyensúlyi lioszféra alakul ki. A poláros felületrészek közti intenzív erőhatásokat a lioszférakon keresztül ható, árnyékolt erők váltják föl. Ezek a tömör üledékben /a nagy koordinációs szám, a sok kötéspontról lévén/ még viszonylag nagy folyáshatárt adnak, de a tekintélyes lioszféravastagságnak a koncentráció-növekedést kísérő csekély csökkenésére a folyáshatár kevésbé érzékeny, így a jobb nedvesedési rendszereknél a

folyáshatár értéke a koncentráció növekedtével tehát kevésbé meredeken nő.

A peláros kapcsolatok fokozott leárnnyékolása csökkenti a viszkozitást és a viszkozitás koncentrációfüggésének meredekségét is. Azonban az egyre jobb nedvesedés - a rendszer dezaggregációjának fokozódásával - megnöveli a folyási egységek számát, a jobb nedvesedésnek egyúttal egyre vastagabb lioszféra felel meg a részecskék felületén. Így a szolvátkötésben lévő közeg mennyisége tekintélyesen megnő, a szolvátburokkal körülvett részecskék térfogata is lényegesen nagyobb lesz a tényleges szilárdanyag-térfogatnál, és az így fellépő térbeli gátlás révén a nedvesedés további növekedése egyre meredekebbé teszi a viszkozitás koncentrációfüggését.

Feltűnő, hogy az elmondottak csak tiszta közegi organoszuszpenziók esetén - ahol az η_0 közelítőleg azonos értékeken fut -, és organofil bárium-szulfátnál érvényesülnek leginkább, melyeknél a részecske és a közeg közti átmenet egyetlen molekuláretegen keresztül biztosított, míg a cink-naftenát nedvesítőszert tartalmazó szuszpenzióknál, melyekben az adalék révén a részecskék felületén lévő szolvátburokban meg lehetőségen széles tartomány biztosítja a kontinuos átmenetet a részecske és a közeg között, az m értékek mindvégig magas értékeken futnak, jelezve ezzel, hogy a közegben oldott anyagok már kis mennyiségben is lehetővé teszik a vastagabb szolvátburok kialakítását, míg a közeg, illetve a részecske-felület polaritásának ehhez igen nagy mértékben meg kell változnia.

A folyáshatár és a viszkozitás lefutásának megváltozását összevetve értelmezhetjük a P plaszticitás koncentrációfüggésének a megváltozását is. Ugyanis a nagy adhézióju rendszerek laza üledékéhez tartozó viszonylag kis τ_0 -ból és közepes η_0 -ból kis P_0 adódik. A koncentráció növekedtével azonban τ_B gyorsabban nő, mint η_{pl} , ezt mutatja az

n és m exponensek nagysága, ezért P is nő a szuszpenzió-koncentrációval. Jól nedvesedő rendszereknél pedig a folyáshatár nő lassabban - a tárgyalt okok miatt - a koncentrációval, mint a viszkozitás, így ezeknél P alig változik, néha még csökken is a koncentráció növekedtével.

Érdekes tapasztalatként adódott az, hogy a háromféle folyáshatár-érték az általam vizsgált különböző nedvesedésű rendszereknél, amint ezt a 4.7-4.9. ábrák is illusztrálják:

$$\tau_h > \tau_R > \tau_B \quad /4.8./$$

$$\tau_h > \tau_B > \tau_R \quad /4.9./$$

$$\tau_B > \tau_h > \tau_R \quad /4.10./$$

sorrendek valamelyikének felel meg. Toluol közeg esetén a /4.8./, petróleum közegű, valamint a 0,2% Na-oleáttal organofilizált bárium-szulfát toluol közegű szuszpenziói esetén a /4.9./, a többi szuszpenziónál pedig a /4.10./ alatt összefoglalt sorrend áll fenn.

E sorrendekből arra következtethetünk, hogy nagy adhézióju rendszerek kis koncentrációju szuszpenziókban a szerkezet nyugalomban nagy szilárdságu, de nyírásra a laza szerkezet összeomlik, s ennek folyásából kis τ_B adódik, viszont a kötéspontok nemcsak nagy szilárdságuak, de gyorsan regenerálódnak is, ezért a Bingham-féle folyáshatárnál nagyobb τ_R mérhető.

Közepes adhéziónál a rendszereknek még viszonylag laza, könnyen lenyírható szerkezetük van, így a τ_B kisebb τ_h -nál, azonban a regeneráció már nem olyan jelentős, és ezért τ_R értéke alacsony marad.

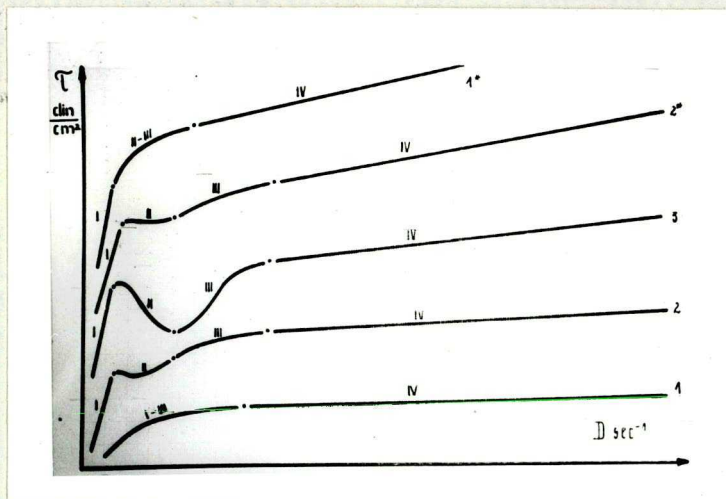
A jól nedvesedő rendszereknél a folyás megindításához viszonylag alacsony τ_h -ra van szükség, de a nagy koncentrációju, tömött rendszerek három dimenziós lenyírása nagy τ_B -t igényel. A τ_R a τ_h -nál csak valamivel alacsonyabb, jelezve, hogy e rendszerekben kisebb koncentrációnál alig alakul ki szerkezet, nagyobb ϕ -nél pedig csak részben nyírható le..

4.2. A FOLYÁSGÖRBE-ALAK ÉS A HISZTERÉZISHUROK KONCENTRÁCIÓFÜGGÉSÉNEK TANULMÁNYOZÁSA

4.2.1. A folyásgörbe-alak függése a szuszpenzió-koncentrációtól

Ha áttekintjük a 3. fejezet 3.1-3.40. ábráján szereplő görbéket, akkor azt találjuk, hogy ezek bizonyos hasonlóságot mutatnak a bevezetőben az 1.4-1.11. ábrán bemutatott folyásgörbékkel.

A felvett folyásgörbéket - jóllehet lefutásuk a legnagyobb változást mutatja, mégis - sikerült besorolnom az alábbi 4.10. ábrán bemutatott öt típus valamelyikébe.



4.10. ábra

A folyásgörbéken maximálisan négy szakaszt találhatunk. Az 1. típus esetén a I-III., az 1.^K típusnál pedig a II-III. szakasz határai nem különíthetők el, a többi típusnál a négy szakasz megkülönböztetése többé-kevésbé jól elvégezhető.

A folyásgörbék részletesebb tanulmányozása alapján azt is megállapíthatjuk, hogy a folyásgörbék alakja nem esetleges, hanem a szuszpenzió-koncentráció, illetve az adhézió határozza meg.

A hidrofil felületű bárium-szulfátot rosszul nedvesítő toluolban készült szuszpenziók esetén a 3. típusú görbe a kisebb koncentrációju, nagyon laza szerkezetű szuszpenzióknál hiányosan, az I. relaxációs szakasz nélkül lép föl, majd a koncentráció növekedésével az I. szakasz is megjelenik. Petróleumban és lenolajban a kisebb koncentrációknál megjelenő 2. típusú görbe a szuszpenzió-koncentráció növekedtével 3-ba vált át, amilalkohol esetén pedig - a vizsgált koncentráció-tartományban - kizárólag az 1. típusú folyásgörbe jelenik meg.

A 0,2-0,4% Zn-naftenáttal kezelt szuszpenzióknál az 1-2-3. típusváltást, 0,8% Zn-naftenát adalék esetén pedig 1^X típust találunk.

A 0,2 és 0,8% Na-oleáttal organofilizált bárium-szulfát szuszpenziókban a koncentráció növekedtével a 3. típusú folyásgörbe egyes szakaszai jelentkeznek egyre differenciáltabban. 0,4% Na-oleát esetén pedig a $3-2^X-1^X$ típusváltás lép föl.

Tehát, amint látjuk, a szuszpenzió-koncentráció növekedtével a folyásgörbék 1-2-3- 2^X-1^X irányban váltanak át - azonos nedvesedési viszonyok mellett.

Különböző nedvesedési rendszereknél nehéz azonos szuszpenzió-koncentrációkat kiválasztani. Azoknál a pároknál azonban, ahol ez lehetséges /pl. toluolban és petróleumban 15%, lenolajban és amilalkoholban 25% stb./, ott azt figyelhetjük meg, hogy a nedvesedés növekedtével az azonos koncentrációju szuszpenziókhoz tartozó folyásgörbék $1^X-2^X-3-2-1$ irányban váltanak át, összhangban azzal, hogy a mérhető koncentráció-intervallum a nagyobb adhéziónál a kisebb, a kisebb adhéziónál a nagyobb koncentrációk tartományába esik.

Ha a fentieket összevetjük a/4.8-4.10./ összefüggésekkel, illetve a velük kapcsolatban mondott megállapításokkal, akkor az egyes folyásgörbetípusokhoz tartozó szuszpenzió-típusok legáltalánosabb jellemzőit összefoglalhatjuk.

Az 1. típusu folyásgörbe a jól nedvesedő rendszerek viszonylag hig szuszpenziói esetén észlelhető /pl. tiszta amilalkoholban, ill. toluol közegben 0,2-0,4% Zn-naftenát esetén/. A viszonylag kis koordinációs szám és a jó nedvesedés miatt ezekben a rendszerekben csak gyenge térháló alakul ki, a lenyirt és az ép szerkezet τ_R és τ_h folyáshatára között alig van különbség. A Bingham-féle folyáshatárak alacsony, a folyás megindulása, a nyírás kiterjedése az egész részre és a folyási egységek kialakulása teljesen párhuzamosan játszódik le.

A 3. típusu folyásgörbe közepes töménységű és közepes nedvesedésű, vagy nem túl hig, nem túl laza, rosszul nedvesedő rendszerek /toluol, petróleum, lenolaj, 0,2-0,4% Zn-naftenát, 0,2-0,4% Na-oleát/ esetén lép föl. A hig, nagy adhézióju rendszerekben a relaxációs folyás I. szakasza hiányzik a 3. típusu folyásgörbén, éppen a túlságosan laza szerkezet miatt.

E rendszerekben, melyekben a 3. típusu folyásgörbe lép föl, a regeneráció sebessége összemérhető a nyírássebességgel. A rosszul nedvesedő rendszerekben a kötéspontok regenerálódása maga gyors folyamat lenne, de a laza szerkezetben a részecskék távol kerülhetnek egymástól, és így a szerkezet helyreállása több időt igényel. A közepes nedvesedésű, töményebb rendszerekben pedig a kötéspontok regenerációja a lassú.

Ha e rendszerekben a nyírássebesség meghaladja a regeneráció sebességét, akkor a szerkezet gyorsan omlik össze, hirtelen terled ki a nyírás az egész részre. E jelenség az alapja a 3. típusu görbe jellegzetes II. szakaszának.

Az 1.^x típusu folyásgörbét a jól nedvesedő, nagy koncentrációju, tömör rendszerekben vehetjük föl /pl. 0,8% Zn-naftenát, 0,4% Na-oleát/. E rendszerek szerkezetét a nagy töménység miatt lenyírni nem tudjuk, mivel az egész nyírássebesség-tartományban nagyobb a regenerálódás sebessége a nyírássebességnél. A tömör szerkezetben ugyanis ilyen nagy a részecskék összetalálkozásának a valószínűsége.

A 2. és 2^x típusu folyásgörbék a tárgyalt három szuszpenzió-típus közti, átmeneti rendszerekhez tartoznak.

4.2.2. A hiszterézishurok függése a szuszpenzió-koncentrációtól

Már az eddig tárgyalt paraméterek is mutatták, hogy a szuszpenziók sajátságainak meghatározásában döntő szerepe van a diszperz rész nedvesedésének az adott közegben. A hiszterézishurok vizsgálatánál a nedvesedés szerepe méginkább szembetűnik. A rendszereket eleve két csoportra kell osztanunk: egyik részüknél a lefutó ág a felfutó, egyensúlyi ág fölött, másik részüknél pedig alatta helyezkedik el.

Ez utóbbi csoportba tartozik a toluol és petróleum közegű szuszpenziók kivételével a jelen dolgozatban szereplő összes többi rendszer. E rendszereknél tehát a lenyirt rendszer regenerálódása időben lejátszódó folyamat.

A hiszterézishurok területe szabályszerű kapcsolatban van az egyensúlyi folyásgörbe alakjával. A higabb szuszpenziókhoz tartozó 1. típusu folyásgörbékénél még nincs hiszterézishurok., csak a koncentráció növekedével jelenik meg. S amint a koncentrációval nő a hiszterézishurok területe, úgy vált át a folyásgörbe alakja is 2., illetve 3. típusba. A hiszterézishurok területe a 3. típusu folyásgörbékénél a legnagyobb. Amint a folyásgörbe alakja 2^x, illetve 1^x típusba vált át, fokozatosan eltűnik a hiszterézishurok.

Tehát a hiszterézishurok lefutása teljesen alátámasztja a különböző folyáshatárok sorrendje és a folyásgörbék alakja alapján levont következtetéseket.

A rosszul nedvesedő, laza szerkezetű rendszereknél a felfutó ág a lefutó ág alatt helyezkedik el. Ez valószínűleg annak a következménye, hogy az eredeti rendszerben kialakult kötéspontokon keresztül felépült esetleges

szerkezet a nyírás során rendezetté, orientálttá válik, s ennek révén nagyobb szilárdságu lesz.

4.3. A NYIRÓFESZÜLTSG-RELAXÁCIÓ ÉS A SZUSZPENZIÓK UJRANYIRÁSÁNAK VIZSGÁLATA

4.3.1. A $\tau = f / t$ - görbék kiértékelése

A különböző típusu folyásgörbék létezésének és kapcsolatának, illetve a folyásgörbék különböző szakaszai fizikai tartalmának tisztázása és összefoglalása után felmerül a kérdés, hogy minden rendszer bármilyen nyírássebességnél felvett nyirófeszültség-relaxációjának a lefutása megegyezik-e az irodalmi áttekintés 1.3. ábráján bemutatottal.

E kérdés megválaszolásához a folyásgörbe-típusok alapján kiválasztottam a tiszta közegű szuszpenziók közül a 10%-os toluol, 25%-os lenolaj és amilalkohol közegű szuszpenziókat.

A 10%-os toluol közegű szuszpenzió folyásgörbéje a 3. típusba tartozik, de a folyásgörbe I. relaxációs szakasza hiányzik /3.2. ábra/.

A 3.47. ábrán bemutatott görbénél a legkisebb $D = 1,62 \text{ sec}^{-1}$ - nyírássebesség bekapcsolása után a nyirófeszültség egy maximális érték felvétele után beáll egy adott értékre. A következő néhány sebesség esetén monoton csökkenő, majd egy minimális τ érték után vett nyírássebességeknél végig vízszintesen, egyre magasabb nyirófeszültség-értékeken fut a $\tau = f/t$ függvény. /Érdekes megjegyezni, hogy a 7,5 és 10%-os toluol közegű szuszpenziók esetén a függvény reprodukálhatóan a rotor forgásával periódikusan változik, amint ezt a 3.47. ábrán, $D = 1,62 \text{ sec}^{-1}$ -nél bemutattam. A többi sebességnél csak az eredőt húztam ki a jobb áttekinthetőség miatt./

A 25%-os lenolaj közegű szuszpenzió folyásgörbéje a 3. típusba tartozik /3.11. ábra/, a nyirófeszültség-relaxáció görbéi a 3.48. ábrán szerepelnek. A relaxációs folyás nyirássebességének tartományába eső $D = 1,62 \text{ sec}^{-1}$ esetén telítési görbét kaptam. A folyásgörbe I. és II. szakaszának határát jelentő $D = 9,62$ -nél felvett görbén jól látható, hogy a nyirófeszültség szeszélyes változása követi az időlegesen előtérbe kerülő degradációt, illetve regenerációt. A folyásgörbe II. szakaszára eső pontok közül a $D = 29,2$ esetét mutatom be, amikor is a nyirófeszültség érték után beáll az egyensúlyi nyirófeszültségre. Majd a III-IV. szakaszra eső nyirássebességeknél - erre példa a $D = 262$ - enyhén csökkenő, a vízszinteshez aszimptotikusan hajló a görbe.

A 25%-os amilalkohol közegű szuszpenzió folyásgörbéje 1. típusú /3.13. ábra/. E görbe mentén szerkezeti változások nem játszódnak le. Ezt teljesen alátámasztják a 3.49. ábrán bemutatott, vízszintesen futó $\tau = f/t$ görbék.

A kísérletek tanúsága szerint tehát a nyirófeszültség-relaxáció görbék több típusba sorolhatók. A görbék az 1. - és várhatóan az 1.^x - típusú folyásgörbék teljes D -tartományában, valamint a többi folyásgörbe I. relaxációs szakaszára eső nyirássebességeknél telítési szakaszba futnak.

A 3. típusú folyásgörbék II. és III. szakaszára eső nyirássebességeknél egy maximális nyirófeszültség után kezdetben meredeken csökkenve, majd a vízszinteshez aszimptotikusan közelítve fut a görbe.

Ha a folyásgörbe IV. szakasza nagyobb nyirófeszültség-értékeken fut, mint az I. és II. szakasz találkozásánál fellépő nyirófeszültség, vagy ha kisebb nyirássebességek után kapcsoltuk be a IV. szakaszra eső értéket, akkor telítési vagy kissé csökkenő $\tau = f/t$ görbét kapunk.

Ha nyugalomban lévő rendszerre kapcsoljuk a IV. szakaszra eső D -t és a folyásgörbe IV. szakasza alacsonyabb nyirófeszültség-értékeken fut, mint

az I-II. szakasz határán fellépő nyirófeszültség, akkor a $\tau = f/t/$ görbe maximumon átfutva először meredeken, majd kevésbé meredeken csökkenve veszi fel az egyensúlyi nyirófeszültség értékét.

A $\tau = f/t/$ görbékről tehát elmondhatjuk, hogy alakjuk mind az adott szuszpenziótól, mind az alkalmazott D-től függ. A kísérletileg felvett görbék pedig alátámasztják és kiegészítik az irodalmi hivatkozások alapján összeállított folyásgörbe-elemzést.

4.3.2. A szuszpenziók ujranyírásának vizsgálata

A szuszpenziók lényeges vonása az ún. "deformációs emlékezés": a rendszer ismételt deformációk során mintegy "emlékezve" az előző igénybevételre, az egymást követő nyírások alkalmával különféleképpen viselkedik. Egy ideális rugalmas test alakja mindig olyan, amilyen az adott pillanatban ható megterhelésnek megfelel, és nem függ attól, hogy egy megelőző pillanatban mekkora volt a megterhelés értéke. A reális reológiai rendszereknél azonban - amint ezt a 3.50. és 3.51. ábrákon bemutatott két szuszpenzió is szemlélteti - az adott pillanatban ható erőkn kívül az alakváltozásokat azok az igénybevételek is befolyásolják, amelyek a rendszerre előzőleg hatottak.

Láttuk, hogy a rosszul és a jól nedvesedő rendszerekben a hiszterézishurok előjele eltérő. Ezért 10%-os toluol, illetve 25%-os lenolaj közegű szuszpenziók ujranyírásával felvett görbéket mutatom be a 3.50. és 3.51. ábrákon. Ezek az ábrák azt mutatják, hogy az első nyírás utáni 10 perces, majd a második nyírás utáni 20 perces pihenési idő utáni harmadik nyírás toluol közeg esetén egyre magasabb, lenolaj közeg esetén pedig egyre alacsonyabb nyirófeszültségek felé tolja a folyásgörbéket. Tehát az ujranyírás a vizsgált két típusu mintánál erősíti a megelőző nyírások hatását.

5. A BÁRIUM-SZULFÁT ORGANOSZUSZPENZIÓK REOLÓGIAI JELLEMZÉSE

A gyakorlatban az organoszuszpenziókkal szemben - az alkalmazási területtől függően - a legkülönbözőbb igények merülnek föl: a nagy diszperzitásfokú, nagy aggregatív és eloszlási állandósága hig szuszpenzióktól kezdve a laza szerkezetű, könnyen és reverzibilisen lenyirható rendszereken keresztül a tömény pasztáig mind jelentősek, és széles körben alkalmazottak.

A szuszpenziók alapvető reológiai sajátosságait a részecskék közti adhézió keresztül a diszperz rész nedvesedési viszonyai messzemenően meghatározzák, tehát a különböző területeken optimális szuszpenzió-minőség egyben különböző nedvesedési rendszerekhez is kapcsolódik.

Ismeretes, hogy a nedvesedőképességet elsősorban a szilárd részecske és a közeg közti határfelületi feszültség szabja meg. Minél kisebb a határfelületi feszültség, annál jobb a nedvesedés. Tehát a nedvesedés akkor optimális, ha a diszperziós közeg és a diszperz rész polaritása közel áll egymáshoz. Adott diszperz rész esetén a cél elérése érdekében különböző közegeket választhatunk, vagy kapilláraktív anyag alkalmazásával csökkenthetjük egy adott közegben szétoszlatott részecskék és a közeg közti határfelületi feszültséget. Egy kiválasztott közeg esetén a nedvesítőszerek alkalmazása mellett a szuszpendálás művelete előtt a diszperz rész felületének polaritását is megváltoztathatjuk megfelelő ágensekkel.

A fenti szempontok figyelembevétele után a nagy adhéziójú toluol közegű bárium-szulfát szuszpenziókat egyik szélső határnak tekintve - egyre polárosabb közegek kiválasztásával, a részecskék felületén adszorbeálódó cink-naftenát adalékolásával, illetve a részecskék felületének nátrium-oleáttal való, különböző mértékű organofilizálásával - a diszperz rész nedvesedését növelve, a részecskék között működő adhéziós erőket csökkentve, különböző tulajdonságú rendszereket állítottam elő.

Az előző 4. fejezet során láttuk azt, hogy a különféle sajátságú rendszerek esetén mért különböző reológiai paraméterek nemcsak megerősítik, de sok tekintetben ki is egészítik egymást, és sokkal árnyaltabbá teszik a más és más nedvesedési rendszerek szerkezetképzéséről felvázolható képet. Így a reológiai paraméterek összevetésével viszonylag jó áttekintést nyerhetünk a tanulmányozott rendszerekről, és várható az is, hogy különbséget tudunk tenni a hasonlóan jól nedvesedő, de az azonos nedvesedést más-más uton elért rendszerek között.

A tárgyalt paraméterek figyelembevételével a szerkezetképzés változásának értékelése viszonylag a tiszta közegek esetén a legegyszerűbb.

A különböző közegek sorba állíthatók nedvesítő képességük alapján.

/Természetesen a jelen dolgozatban szerepeltetett négy közeg a skála négy diszkrét pontja csak. Közöttük, s a kisebb és nagyobb adhézió irányában is számtalan rendszert elő lehet állítani./ A nagy adhézióju /toluol és petróleum közegű/ rendszereknél az üledéktérfogat nagy. E rendszerek ülepitésekor a részecskék nem csuszhatnak el szabadon egymás mellett, nem foglalhatják el a méretüknek és az alakjuknak megfelelő legtömörebb halmazt, mivel egymást megközelítve azonnal egymáshoz tapadnak és laza térhálót alakítanak ki. E laza térháló nyugalomban viszonylag nagy szilárdsága, de nyírás közben összeroppan. Relaxálni is csak nagyobb koncentrációnál tud, amikor a kötéspontok szétszakítása után a részecskék találkozási valószínűsége már nagyobb. Természetesen a töménynek számító nagy adhézióju rendszerek még mindig sokkal lazábbak, mint a jól nedvesedők, hiszen a még jól mérhető legnagyobb szuszpenzió-koncentráció is kisebb toluol, illetve petróleum esetén, mint a jobban nedvesedő rendszerek alsó határkoncentrációja. E laza struktúra folyási ellenállása pedig kicsi. Ha a nyírást megszüntetjük, akkor megindul a regenerálódás, és a szerkezet gyorsan helyreáll.

Ha - akár reológiai vizsgálathoz, akár üledéktérfogatméréshez - a szilárd anyagot rosszul nedvesítő közeggel hozzuk érintkezésbe, akkor - a por

alakban már eleve összetapadt szemcsékből álló - részecskék azonnal egymáshoz tapadnak. A szuszpendálás - beörlés vagy összerázás - és a nyírás a gyengébb kötéspontokat felezve, a részecskéket dezaggregálva, egy kevésbé esetleges struktúra kialakulását teszi lehetővé. A hiszterézishurok előjele mellett ezt tanúsítja az ujranyíraskor nyerhető folyásgörbe lefutása és az a tény is, hogy üledéktérfogatméréskor az üledékek többszöri fel-suszpendálásával egyre lazább, egyre nagyobb üledék alakult ki.

A bárium-szulfátot jobban nedvesítő lenolaj és amilalkohol közegek a por alakban összetapadt részecskéket dezaggregálják. Ülepítéskor a részecskék nem tapadnak össze, szabadon elcsuszhatnak egymás mellett és tömör üledéket képeznek. A bennük nyugalomban kialakuló térháló szilárdsága nem túl nagy, de a térfogategységben lévő sok kötéspont miatt a szerkezet háromdimenziós lenyírása viszonylag sok energiát igényel.

A részecskék körül szolvátburok alakul ki. A lenolajban ténylegesen kialakuló szerkezet nyírás utáni regenerálódása a szolvátburok által árnyékolat adhéziós erők révén lassú. Amilalkoholban igen tömör, viszkózus szuszpenziók keletkeznek, a nyírás ezek szerkezetében változást nem idéz elő.

A nagy adhéziója, toluol közegi rendszerekhez cink-naftenátot adva, nő a diszperz rész nedvesedése, mivel az aszimmetrikusan poláros molekulák a részecskék felületére adszorbeálódnak, illetve a részecskéket borító lioszférában orientáltan helyezkednek el, úgy, hogy poláros részük a felület, apoláros részük pedig a közeg felé irányul, így biztosítják a részecske és a közeg közti kontinuos átmenetet.

A cink-naftenát már kis koncentrációban is jó nedvesedést biztosít. Mennyiségét növelve, egy koncentráció után további effektust nem tapasztaltam. Ez valószínűleg azzal van kapcsolatban, hogy a cink-naftenát molekula nagy aszimmetriája miatt asszociáció léphet föl, és az adalék mennyiségének növelése nem változtatja meg a felületre kiadszorbeálódott mennyiséget.

A cink-naftenát természetesen nem kötődik szorosan a felülethez: orientáltan, de diffuzan helyezkedik el a lioszférában. Már 0,2%-ban is jól peptizálja a rendszert és viszonylag vastagabb szolvátburkot alakít ki, így a határnyírófeszültségnél nagyobb lesz a Bingham-féle folyáshatár. A folyáshatárok közti sorrend nagyobb cink-naftenát koncentrációknál is ez marad.

Ha a diszperz részt a szuszpendálás előtt organofilizáló ágenssel kezeljük, akkor annak teljes mennyisége megkötődik kemisorpcióval a felületen és nem csak az adszorpció törvényei által meghatározott mennyiség változtatja meg a részecske felületének polaritását. Ebből fakad, hogy a nátrium-oleát mennyiségével az adhézió meredekebben csökken, mint a cink-naftenatéval. Azonban a folyásgörbék alakja és a folyáshatárok nagyságának sorrendje alapján úgy látszik, hogy a nátrium-oleát esetén a részecskék diszperzitásfoka és szolvátburka kisebb, mint azonos mennyiségű cink-naftenát esetén. Ez különösen a 0,2% nátrium-oleát esetén nyilvánul meg, amikor a szuszpenziók határnyírófeszültsége még nagyobb a Bingham-féle folyáshatárnál. A nátrium-oleát mennyiségének növelése azonban - éppen a felületen jól kötött és orientált molekularétegek hatásaként - csak egy határig növeli a felület apoláros jellegét. A további mennyiség egy fordított orientációjú réteg kiépülését eredményezi, melynek poláros része irányul a közeg felé, csökkentve ezzel a részecskék nedvesedését.

Az organofilizált anyagok - az adhéziós minimum eléréséig - hasonlóan viselkednek a tiszta közegű szuszpenziókhoz. Mindkét csoportnál viszonylag szűk réteg - határesetben egy orientált molekulásor - biztosítja a kontinuus átmenetet a diszperz rész és a diszperziós közeg között, míg a felülethez lazábban kapcsolódó cink-naftenát vastagabb, diffuzabb szolvátburkon keresztül biztosítja a részecskék szerves beilleszkedését a közegbe.

ÖSSZEFOGLALÁS

1. Precipitált bárium-szulfát különböző adhézióju organoszuszpenzióinak reológiai jellemzőit, illetve azok koncentrációfüggését tanulmányoztam. A nedvesedési viszonyokat háromféle módon változtattam meg: a/ a közegek természetének változtatásával; b/ cink-naftenát nedvesítőszer koncentrációjának változtatásával, illetve c/ a bárium-szulfát különböző mértékű organofilizálásával.

2. A szuszpenziók szerkezetképzésének és szerkezetének elemzésére alapozott gondolatmenettel sikerült olyan összefüggéseket felírnom, amelyek kielégítő pontossággal megadják a legfontosabb reológiai paraméterek koncentrációfüggését. A függvények segítségével meghatározható τ_h^0 , τ_R^0 , τ_0 , n , η_0 , m , P_0 és p empirikus állandók jellemzőnek bizonyultak a részecskék nedvesedésére. A τ_0 és P_0 nő a nedvesedés növekedtével, n és p csökken, a többi meghatározható állandó pedig a növekvő nedvesedés által előidézett peptizációból és a szolvátburok megvastagodásából adódó szerkezetképzési módosulásokat követi.

3. A τ_B Bingham-féle, a τ_R maradó folyáshatár és a τ_h határnyirófeszültség értékek nagyság szerinti sorbaállítása azt mutatta, hogy sorrendjük jellemző a nedvesedésre. A nagy adhézióju, laza szerkezetű szuszpenziók határnyirófeszültsége nagy, de nyírásra e laza szerkezet összeroppan, folyási ellenállása kicsi, a folyást megszüntetve azonban gyorsan regenerálódik. A nedvesedés növekedtével a szerkezet regenerációja lassabbá válik, a szerkezet határnyirófeszültsége csökken, de három dimenziós lenyírása egyre nagyobb energiát igényel, a Bingham-féle folyáshatára tehát növekszik.

4. A folyásgörbék alakjának vizsgálatakor azt találtam, hogy a különböző szerzők által különböző rendszereknél felvett, valamint az általam

nyert folyásgörbék öt típusba /lásd a 4.10. ábrán/ sorolhatók. E típusok azonban nem függetlenek egymástól, hanem az adhézió, illetve a szuszpenzió-koncentráció megváltoztatásával átválthatnak egymásba. Az adhézió, illetve a koncentráció növelése $1-3-1^X$ irányu típusváltást idéz elő.

5. A hiszterézishurok területe közvetlen kapcsolatban van a folyásgörbék alakjával. Az $1-3$. típusu folyásgörbe-váltásnál a koncentráció növekedtével megjelenik, majd fokozatosan nő a hiszterézishurok, a $3-1^X$ típusváltásnál pedig a meglévő hiszterézishurok tűnik el fokozatosan az egyre nagyobb térbetöltés következtében. A 3 . típusu görbénél a koncentráció-tartomány két széle felé csökken a hiszterézishurok területe. A viszonylag nagy adhézióju rendszereknél az egyensúlyi ág fölött, a jól nedvesedő rendszereknél pedig az egyensúlyi ág alatt fut a folyásgörbe leszálló ága. Ezzel összhangban van az is, hogy a rendszerek ismételt nyirása a nagy adhézióju rendszereknél egyre magasabb, a jól nedvesedő rendszereknél pedig egyre alacsonyabb nyirófeszültségeken futó görbét eredményez /lásd a 3.50. és 3.51. ábrákon/.

6. A $\tau = f/t$ görbék között az irodalomban szereplő alaptípustól eltérő alaku függvényt is találtam. A függvények lefutása minden esetben megerősítette a különböző típusu folyásgörbék egyes szakaszainak fizikai tartalmáról az irodalmi hivatkozások alapján kialakított képet.

7. A reológiai paraméterek összevetésekor azt találtam, hogy az adott tömör szemcséjű modellanyag esetén a különböző, egyre jobban nedvesítő közegek kiválasztásával monoton csökkenthető a rendszerek szerkezetképzése. A cink-naftenát nedvesítőszer egy adott koncentrációig csökkentette a szerkezetképzést, utána pedig nem befolyásolta. A Na-oleáttal organofilizált diszperz rész felületén az organofilizáló ágens koncentrációjának növelésével kialakulhat egy kifelé részben poláris réteg is, így a Na-oleát mennyiségének növelése egy határig csökkenti, majd pedig növeli a szerkezetképzést.

IDÉZETT IRODALOM

1. Einstein, A., Ann. Physik 19. 289 /1906/, 34. 591 /1911/.
2. Hatschek, E., Trans. Faraday Soc. 9. 80 /1913/.
3. Guth, E., Simha, R., Kolloid-Z. 74. 266 /1936/.
4. Gold, O., Dissertation, Univ. of Vienna /1937/.
5. Bruijn, de H., Rec. trav. chim. 61. 863 /1942/.
6. Eilers, H., Kolloid-Z. 102. 154 /1943/.
7. Vand, V., J. Phys. Coll. Chem. 52. 277, 300, 314 /1948/.
8. Bruijn, de H., Proc. 1-st Intern. Congr. Rheol., Scheveningen, Part II. /1949/.
9. Saito, N., J. Phys. Soc. Japan 5. 4 /1950/.
10. Oliver, D. R., Ward, S. G., Nature 171. 396 /1953/.
11. Buzágh, A.: Kolloidika, II. kötet 2. rész I. fejezet, Budapest, 1952.
12. Belugina, G. V., Zakijeva, Sz. H., Konsztantynova, V. V.,
Rebinder, P. A., Koll. zs. XXIII. 658 /1961/.
13. Nerpin, S. V., Deryagin, B. V., Research in Surface Forces, Edited
by Acad. B. V. Deryagin, Consultants Bureau, New York, 1963.
14. Vojuckij, Sz. Sz.: Kursz kolloidnoj himii, Glava X. Moszkva, 1964.
15. McDowell, C. M., Usher, F. L., Proc. Roy. Soc. A. 131. 409 /1931/.
16. McDowell, C. M., Usher, F. L., Proc. Roy. Soc. A. 131. 564 /1931/.
17. Michaels, A. S., Bolger, J. C., Ind. Eng. Chem. Fund. 1. 24 /1962/.
18. Michaels, A. S., Bolger, J. C., Ind. Eng. Chem. Fund. 1. 153 /1962/.
19. Ovcsarenkó, F. D., Nyicsiporenko, Sz. P., Kruglickij, N. N.,
Tretyinnyik, V. Ju.: Isszledoványija v oblasztyi fizikohimicseszkoj
mechanyiki gyiszperszizj glinyisztüh minyeralov, Kijev, 1965.
20. Takano, M., Bull. Chem. Soc. Japan 36. 1418 /1963/.
21. Mihajlov, N. V., Rebinder, P. A., Koll. zs. XVII. 107 /1955/.
22. Reh binder, P. A., Michajlow, N. W., Rheol. Acta 1. 361 /1961/.

23. Rebinder, P. A., Fiziko-himieseszkaja mechnyika gyiszpersznüh sztruktur, Otv. red. akad. P. A. Rebinder, Moszkva, 1966.
24. Nyicsiporenko, Sz. P.: Fiziko-himieseszkaja mechnyika gyiszpersznüh sztruktur v tyehnologii sztroityelnoj keramiki, Kijev, 1968.
25. Deryaguin, B. V., Landau, L., Acta Physicochim. URSS 14. 633 /1941/.
26. Vervay, E. J. W., Overbeek, J. Th. G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
27. Lyklema, J., Adv. in Coll. and Interf. Sci. 2. 65 /1968/.
28. Heinz, W.: Rheologie und Rheometrie mit Rotationsviskosimetern, Gebrüder Haake K. G. Berlin.
29. Ostwald, Wo., Haller, W., Kolloidchem. Beih. 29. 354 /1929/.
30. Buzágh, A., Kolloid-Z. 47. 370 /1929/, 51. 105, 230 /1930/, 52. 46 /1930/, 53. 294 /1930/, 76. 2 /1936/, 79. 156 /1937/.
31. Brintzinger, H., Haug, R., Sachs, G., Farbe u. Lack 58. 143 /1952/.
32. Wolf, K. L., Farbe u. Lack 60. 483 /1954/, Deutsche Farben-Z. 9. 377 /1955/, 13. 268 /1959/.
33. Buzágh, A., Szántó, F., Kolloid-Z. 141. 1 /1955/.
34. Horkay, F.: Pigmentszuszpenziók stabilitása és üledéktérfogata organikus közegekben, Doktori értekezés, Szeged, 1962.
35. Horkay, F., Szántó, F., Fraknóy-Körös, V., Udvarhelyi, K., Farbe u. Lack 71. 882, 1001 /1965/.
36. Belugina, G. V., Zakijeva, Sz. H., Rebinder, P. A., Taubman, A. B., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 126. 318 /1959/.
37. Kurilenko, O. D., Mihaljuk, R. V., Koll. zs. XXI. 195 /1959/.
38. Konsztantyinova, V. V., Belugina, G. V., Zakijeva, Sz. H., Rebinder, P. A., Koll. zs. XXV. 555 /1963/.
39. Horkay, F., Szántó, F., Plaste u. Kautschuk 11. 691 /1964/.
40. Tolsztaja, Sz. N., Mihajlova, Sz. Sz., Taubman, A. B., Lakokrasz. Mat. No. 2. 10 /1966/.
41. Horkay, F., Kolorisztikai Értesítő, 307 /1967/.

42. Szántó, F., Veres, S., Acta Phys. et Chem. Szeged, 8. 151 /1962/,
9. 157 /1963/.
43. Bajramo, A. M., Miskarli, A. K., Koll. zs. XXVII. 145 /1965/.
44. Szántó, F., Chemistry, Physics and Application of Surface Active Substances, Edited by J. Th. G. Overbeek, London-New York-Paris, 1967.
45. Belugina, G. V., Konsztantynova, V. V., Zakijeva, Sz. H.,
Rebinder, P. A., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 132. 380 /1960/.
46. Hendricks, S. B., Nelson, A. R., Alexander, L. T., J. Am. Chem. Soc.
62. 1457 /1940/.
47. Hendricks, S. B., J. Phys. Chem. 54. 65 /1941/.
48. Hauser, E. A., Reference J. W. Jordan, Mineralog. Mag. 28. 598 /1949/.
49. Jordan, J. W., Hook, B. J., Finlayson, C. M., J. Phys. Coll. Chem.
54. 1196 /1950/.
50. Jordan, J. W., Williams, F. J., Kolloid-Z. 137. 40 /1954/.
51. Sirinszkaja, L. P., Jermolenko, N. F., Koll. zs. XXIV. 340 /1962/.
52. Gudovics, N. V., Kukovszkij, E. G., Osztrovszkaja, A. B., Rentgeno-
grafija Minyeralnovo Szürja, Otv. red. F. D. Ovesarenko, Kijev, 1962.
53. Gudovics, N. V., Ovesarenko, F. D., Koll. zs. XXV. 407 /1963/.
54. Granquist, W. T., McAtee, J. L., Jr., J. Coll. Sci. 18. 409 /1963/.
55. Grimberg, M., Farbe u. Lack 71. 205 /1965/.
56. Vdovenko, N. V., Bondarenko, Sz. V., Zsukova, A. I., Isszledovanyije
Bentonyitovüh Glin Ukrainü, Otv. red. F. D. Ovesarenko, Kijev, 1965.
57. Jahnyin, E. D., Lakokrasz. Mat. Nr. 2. 10 /1965/.
58. Vdovenko, N. V., Bondarenko, Sz. V., Zsukova, A. I., Bentonyitovüje
Glinü Csehoszlovakii i Ukrainü, Otv. red. F. D. Ovesarenko, Kijev, 1965.
59. Kobahidze, E. I., Sisniasvili, M. E., Koll. zs. XXVIII. 54 /1966/.
60. Ovesarenko, F. D., Vdovenko, N. V., Kruglickij, N. N., Dokl. Akad.
nauk SZSZSZR 171. 1376 /1966/.

61. Taraszevics, Ju. I., Radul, N. M., Ovesarenko, F. D., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 173. 615 /1967/.
62. Ovesarenko, F. D., Gyjácsenko, N. Sz., Bondarenko, Sz. V., Vdovenko, N. V., Taraszevics, Ju. I., Fiziko-himicseszakaja Mehanyika i Liofilnoszty Gyiszipersznih Szisztjem, Otv. red. F. D. Ovesarenko, Kijev, 1968.
63. Mincsenko, V. V., Nyicsiporenko, Sz. P., Kukovszkij, E. G., Fiziko-himicseszakaja Mehanyika i Liofilnoszty Gyiszipersznih Szisztjem, Otv. red. F. D. Ovesarenko, Kijev, 1968.
64. Tolsztaja, Sz. N., Mihajlova, Sz. Sz., Taubman, A. B., Uvarov, A. V., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 178. 148 /1968/.
65. Trapeznjykov, A. A., Fedotova, V. A., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 81. 1101 /1951/.
66. Trapeznjykov, A. A., Fedotova, V. A., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 95. 595 /1954/.
67. Abduragimova, L. A., Rebinder, P. A., Szerb-Szerbina, N. N., Koll. zs. XVII. 184 /1955/.
68. Putyilova, I. N.: Rukovodstvo k praktyicseszkin zanjatyijem po kolloidnoj himii, Glava VIII., IX. Moszkva, 1961.
69. Trapeznjykov, A. A., Pavlov, V. P., Vinogradov, G. V., loc. cit.: Csürös, Z., Bozsay, J.: Reológiai alapismeretek, MFI, 160. o., Budapest, 1964.
70. Enneking, H., Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochemie 14. 1005 /1961/.
71. Enneking, H., Rheol. Acta 1. 234 /1958/.
72. Jessberger, H. L., VDI-Z. 105. 8, 59 /1963/.
73. Polak, A. F., Babkov, V. V., Fiziko-himicseszakaja Mehanyika Gyiszipersznih Szstruktur, Otv. red. akad. P. A. Rebinder, Moszkva, 1966.
74. Jahnyin, E. D., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 178. 152 /1968/.
75. Roscoe, R., Flow Properties of Disperse Systems, Chap. 1. Edited by J. J. Hermans, Amsterdam, 1953.

76. Eszterka, F., Bontonyitovúje Glinü Csehszlovakii is Ukrainü, Otv. red. F. D. Ovcsarenko, Kijev, 1966.
77. Barna, J., Silicates Industriels, Nov. 1959, Bruxelles.
78. Peter, S., Sliwka, W., Chemie-Ing. Techn. 28. 49 /1956/.
79. Van Waas, J. R., Lyons, J. W., Kim, K. Y., Colwell, R. E.: Viscosity and Flow Measurement, Interscience Publishers, 1966.
80. Casson, N., Rheology of Disperse Systems, Edited by C. C. Mill, Pergamon Press, London-New York-Paris-Los Angeles, 1959.
81. Bingham, E. C.: Fluidity and Plasticity, New York, 1922.
82. Green, H. L.: Industrial Rheology and Rheological Structures, New York, 1949.
83. Barna, J., Marschalkó, B., Földtani Közlemény, XCIII. 107 /1963/.
84. Mihajlov, N. V., Lihtgeim, A. M., Koll. zs. XVII. 364 /1955/.
85. Gutkin, A. M., Volarovics, M. P. Koll. zs. XXIV. 419 /1962/.
86. Bantoft, E., Rheology of Disperse Systems, Edited by C. C. Mill, Pergamon Press, London-New York-Paris-Los Angeles, 1959.
87. Asbeck, W. K., Off. Dig. 33. 65 /1961/.
88. Hatschek, E., Kolloid-Z. 8. 34 /1911/.
89. Sibree, J. O., Trans. Faraday Soc. 26. 26 /1930/, 27. 161 /1931/.
90. Bredée, H. L., de Boeys, J., Kolloid-Z. 79. 31, 43 /1937/.
91. Eilers, H., Kolloid-Z. 27. 313 /1941/.
92. Becher, P.: Emulziók, 59-60. o., Budapest, 1965.
93. Weltmann, R. N., Green, H., J. Appl. Phys. 14. 569 /1943/.
94. Robinson, J. V., J. Phys. Coll. Chem. 53. 1042 /1949/.
95. Mooney, M., J. Coll. Sci., 6, 162 /1951/.
96. Brinkman, H. C., J. Chem. Phys. 20. 571 /1952/.
97. Roscoe, R., Brit. J. Appl. Phys. 3. 267 /1952/.
98. Sinha, R., J. Appl. Phys. 23. 1020 /1952/.
99. Rebinder, P. A., Sesukin, E. D., Margolis, L. Ja., Dokl. Akad. nauk SZSZSR 154. 695 /1964/.

100. Jahnyin, E. D., Taubman, A. B., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 155. 179 /1964/.
101. Hatschek, E.: Die Viskosität der Flüssigkeiten, Bresden u. Leipzig, 1929.
102. Merrington, A. G.: Viscometry, London, 1951.
103. Umstätter, H.: Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1952.
104. Mózes, Gy., Vámos, E.: Reológia és reometria, Budapest, 1968.
105. Edelmann, M., Kolloidkémiai zsebkönyv, Szerkesztette A. Kuhn, Budapest, 1963.
106. Tsuda, S., Kolloid-Z. 45. 325 /1928/.
107. Poiseuille, J. L. M., Mém. Savants Étrangers 2. 433 /1846/.
108. Hagen, G., Ann. Phys. 46. 423 /1839/.
109. Buckingham, E., Proc. Am. Soc. Test. Mat. 21. 1154 /1921/.
110. Reiner, M., Kolloid-Z. 39. 80 /1926/.
111. Reiner, M., J. Rheol. 1. 250 /1930/.
112. Couette, M., Ann. Chim. Phys. 21. 433 /1890/, J. de Phys. 2. 566 /1890/.
113. Searle, G. F., Proc. Camb. Phil. Soc. 16. 7 /1912/.
114. Volarevics, M. P., Gyerjagin, B. V., Zs. fiz. him. 32. 142 /1935/.
115. Oka, S., Rheology, Volume 3., Chap. 2. Edited by F. R. Eirich, Academic Press Inc., Publishers, New York, 1958.
116. Mooney, M., Ewart, R. H., Physics 5. 350 /1934/.
117. Reiner, M., Rivlin, R., Kolloid-Z. 43. 1. 72 /1927/.
118. Höppler, F., Ztschr. für techn. Physik 165 /1933/.
119. Höppler, F., Proc. World Petr. Congr. 2. 503 /1939/.
120. Höppler, F.: Das Höppler Konsistometer, Dresden, 1940.
121. Jampolszkij, B. Ja., Rebinder, P. A., Koll. zs. 10. 466 /1948/.
122. Rebinder, P. A., Szemenenko, A. N., Dokl. Akad. nauk SZSZSZR 64. 835 /1949/.

123. Braune, H., Richter, I., Kolloid-Z. 113. 20 /1949/.
124. Peter, S., Kolloid-Z. 113. 29 /1949/.
125. Williams, J., J. Ind. Eng. Chem. 16. 362 /1924/.
126. Tolsztoj, D. M., Koll. zs. X. 133 /1948/.
127. Barna, J., Rheol. Acta 5. 46 /1966/.
128. Sümegi, M.: Organikus közegű kaolin-szuszpenziók reológiai és szerkezetképzési sajátosságainak vizsgálata, Diplomadolgozat, Szeged, 1968.
129. Hilbert, D., loc. cit.: E. Manegold: Kapillársysteme, Band 1. 248. o., Heidelberg, 1955.
130. Kézdi, Á.: A talajfizikai kutatás újabb eredményei, MTI, Budapest, 1965.
131. Rumpf, H., Chem.-Ing. Techn. 30. 144 /1958/.
132. Simon, I.: Kaolin organoszuszpenziók reológiai vizsgálata, Diplomadolgozat, Szeged, 1969.

