

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 532.135: 666.97

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДООБРАЗНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, С ПОМОЩЬЮ КОНУСНОЙ ПЕНЕТРАЦИИ. ЧАСТЬ 2. ПРИБОРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

В.В. Белов*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

© Белов В.В., 2024

Аннотация. В статье отмечено, что главной проблемой при использовании конических пластометров считается получение достоверных реологических характеристик дисперсных систем. Большинство уплотненных трехфазных систем, применяемых в производстве строительных материалов, являются твердообразными, в них периоды восстановления разрушенных связей сокращаются и тиксотропия участвует в процессе течения скрыто, реализуясь лишь при поддержании состояния разрушения внутренних связей. Для таких систем необходимо использовать метод определения реологических характеристик, основанный не на измерении параметров релаксации напряжений, а на картине течения среды вокруг конуса. Указано, что предельное напряжение сдвига и вязкость твердообразных дисперсных систем, применяемых в производстве строительных материалов, могут определяться методом погружения конуса на пенетрационном реометре ПРБ-2 с использованием методики, разработанной на основе теории, которая вытекает из экспериментально зафиксированной картины деформирования среды вокруг конуса.

Ключевые слова: структурированные дисперсные системы, предельное напряжение сдвига и вязкость, метод конусной пенетрации, конусный реометр.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-3-70-78

В части 1 настоящей работы [1] на основе изучения картины течения твердообразной дисперсной среды вокруг погруженного в нее конуса было показано, что для определения реологических характеристик таких систем целесообразно использовать метод конусной пенетрации. В то же время применение рассмотренной методики расчета пластично-вязких характеристик позволяет использовать пластометр как конусный реометр, на котором можно измерять как предельное напряжение сдвига, так и вязкость дисперсных систем.

Как было отмечено в работе [1], способ измерения пластической прочности дисперсных материалов по глубине погружения конуса под действием силы известной величины был предложен П.А. Ребиндером и Н.А. Семеновым в 1949 г. [2]. Пластическая

прочность материала P_m (или предельное напряжение сдвига, если использовать терминологию авторов из указанной работы) устанавливалась по формуле

$$P_m = \frac{P}{S} = \frac{K \cdot P}{h^2}, \quad (1)$$

где P – нагрузка, действующая на конус; $S = \frac{h^2}{K}$ – проекция на горизонтальную плоскость погружившейся в материал части поверхности конуса; h – глубина погружения конуса; K – коэффициент, зависящий от угла при вершине конуса.

Коэффициент K рассчитывается либо по формуле П.А. Ребиндера [2], либо по формуле Н.И. Агранат и М.Ф. Широкова [3] с учетом развития пластических деформаций в некотором объеме вокруг конуса.

Как было отмечено ранее, метод конического пластометра обладает такими преимуществами, как широкий диапазон измерений, быстрота и легкость их выполнения, возможность нескольких замеров на одном образце. Главное достоинство состоит в том, что метод позволяет вести измерения в высококонцентрированных твердообразных системах, т.е. в таких условиях, где другие способы не подходят.

Главной проблемой при использовании метода является получение инвариантных результатов измерений по отношению к режиму работы прибора. В ранней работе П.А. Ребиндера и Н.А. Семенович [2], а также С.П. Ничипоренко [4] приводятся данные об инвариантности результатов измерений, а в других работах (Г.Я. Гораздовского и П.А. Ребиндера [5], Б.Я. Ямпольского и П.А. Ребиндера [6], Х.В. Рандма [7]) сообщается об отсутствии инвариантности значений предельного напряжения сдвига, полученных при различной глубине погружения конуса, причем нарушение инвариантности тем больше, чем меньше глубина погружения. В работе В.Ф. Разоренова [8] приводятся взятые из многих источников данные по пенетрации грунтов. Они показывают, что при глубинах погружения конуса 10–15 мм значения удельного сопротивления пенетрации инвариантны, а при глубинах менее 15 мм неинвариантны по отношению к глубине погружения конуса. В работе [9] была также установлена неинвариантность пластической прочности от угла при вершине конуса.

Для исключения влияния инерции неравномерно движущегося конуса на измерения И.И. Берней [10] предложил конструкцию пластометра, в которой конус неподвижен, а его внедрение происходит за счет подъема с постоянной скоростью столика с образцом. Столик автоматически останавливался, как только сила P , действовавшая на конус, уравновешивалась давлением на него со стороны среды. В этот момент измерялась глубина погружения конуса h (высота подъема столика с образцом) и по формуле (1) рассчитывалась пластическая прочность P_m .

Позднее с аналогичной целью были предложены конические пластометры с квазистационарным конусом [11], а также с постоянной скоростью его погружения в исследуемую среду [12]. На этих пластометрах производились измерения усилия в процессе погружения конуса в среду, а также релаксации напряжений на полностью остановленном конусе. Данные пластометры отличались сложностью конструкции и неизбежной погрешностью, возникающей за счет неучитываемого перемещения упругого элемента или датчика Холла.

Основной проблемой при использовании конических пластометров оставалось определение достоверных реологических характеристик дисперсных систем. С этой целью был предложен, в частности, метод релаксационной пенетрометрии с помощью

пластометра с квазистационарным конусом, использованный при подборе составов шпаклевочных растворов и других подобных систем [13, 14]. Однако эти системы являются жидкообразными, для которых метод релаксационной пенетрометрии может быть принципиально применен. В то же время большинство уплотненных трехфазных систем, применяемых в производстве строительных материалов, представляют собой твердообразные тела, для которых периоды восстановления разрушенных связей сокращаются, а тиксотропия, т.е. способность восстанавливать структуру после разрушения внутренних связей, проявляется скрыто, что не позволяет использовать метод релаксационной пенетрометрии.

Как следовало из характера работы пластометра И.И. Бернея, на этом приборе определялось не предельное напряжение сдвига τ_0 , а действующее напряжение сдвига τ , частью которого, кроме τ_0 , являлась динамическая составляющая, зависящая от вязкости и градиента скорости сдвига в деформируемом слое среды. На этих предпосылках основывалась разработка теории и способа определения предельного напряжения сдвига и вязкости дисперсных сред с помощью данного конического пластометра [15–17]. Ее итогом явилось расчетное уравнение для определения предельного напряжения сдвига σ_0 и вязкости η пластично-вязкой среды на конусном пластометре, работающем при постоянной скорости внедрения конуса [1]:

$$K_1 \frac{P}{h^2} = \sigma_0 + \eta K \frac{U_k}{h}, \quad (2)$$

где K и K_1 – постоянные, зависящие от угла при вершине конуса α .

Для эффективного использования данной методики важным вопросом является применение соответствующего приборного обеспечения, которое обеспечивало бы необходимые показатели достоверности и объективности результатов испытаний. Решение данной задачи нашло выражение в виде усовершенствования пластометра И.И. Бернея и разработки на его основе пенетрационного реометра (вискозиметра) ПРБ-2 (рис. 1) [18].

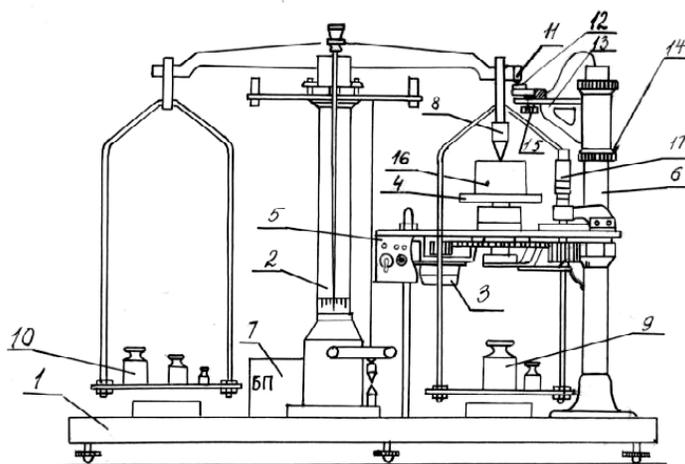


Рис. 1. Схема пенетрационного реометра ПРБ-2

Пенетрационный реометр ПРБ-2 создан на основе равноплечных весов. На подставке 1 прибора укреплены все основные узлы и детали: весы 2, электропривод 3, подвижный столик 4, электронный блок управления 5, опора контактного узла 6, блок

питания 7. На правой части коромысла весов подвешен конус 8, нагружаемый гирями 9. На левой части коромысла весов подвешена чаша с гирями 10, уравнивающими массу конуса. Правая часть коромысла своим точечным контактом 11 опирается на контактную пластину 12, расположенную на кронштейне 13. С помощью контргайки 14 и винта 15 осуществляется регулировка контактной пластины в вертикальном положении. Исследуемый образец 16 располагается на столике 4, который может подниматься и опускаться с постоянной скоростью при помощи электропривода 3. Величина перемещения столика с образцом измеряется микрометром 17.

Реометр ПРБ-2 работает следующим образом. После включения двигателя происходит подъем столика с образцом, а также погружение конуса в исследуемую среду. После того как усилие, действующее на конус со стороны среды, в которую он погружается при подъеме столика, превысит вес гирь, установленных на правой чаше весов, правая часть коромысла поднимется, разорвутся контакты 11, 12 (см. рис. 1). При этом на обе обмотки двухфазного двигателя будет подаваться однофазное напряжение, так что он остановится за счет электрического тормозного момента без запаздывания.

Для изготовления образцов исследуемого материала применяют полые цилиндрические формы диаметром 80–90 мм и высотой 40–50 мм, устанавливаемые на стальные пластинки. Вначале определяют отсчет, соответствующий положению столика 4 (см. рис. 1), при котором конус 8 соприкасается с поверхностью образца, находящейся в одной плоскости с краями формы. Для этого форму с подставкой устанавливают на столик прибора, поверх формы укладывают стеклянную пластинку известной толщины, правую чашу весов нагружают гирями массой 20–50 г и поднимают столик вверх. После автоматической остановки столика при соприкосновении острия конуса со стеклянной пластинкой снимают отсчет по микрометру. Начальный отсчет для данной формы OM_{ϕ} можно выразить следующим образом:

$$OM_{\phi} = OM_n + h_{cm},$$

где OM_n – отсчет по микрометру, соответствующий моменту автоматической остановки столика, мм; h_{cm} – толщина стекла, мм.

Образец для испытаний изготавливается следующим образом. Форму, установленную на подставке, заполняют исследуемым материалом с небольшим избытком в несколько приемов, чтобы не было пустот, раковин и других недоуплотнений в образце. Избыток материала снимают широким металлическим ножом вровень с краями формы. После изготовления образец должен иметь гладкую поверхность, лежащую в одной плоскости с краями формы.

Форму вместе с образцом устанавливают на столик прибора. Включают прибор и опускают столик в исходное положение, чтобы поверхность материала была ниже вершины конуса.

Подбирают вес гирь P_1 на правой чаше весов из условия погружения конуса на глубину h не менее 5–6 мм. Согласно уравнению (2), для определения предельного напряжения сдвига и вязкости достаточно выполнить два измерения глубины погружения конуса в одну и ту же лунку на поверхности образца при двух действующих на конус нагрузках. Однако для повышения точности измерений за счет учета возможных неоднородностей образца выполняют три-четыре измерения глубины погружения h при трех-четырех нагрузках P в одной лунке. Для этого после первого измерения при нагрузке на конус P_1 , не вынимая конуса из лунки, удваивают вес гирь и тем самым устанавливают нагрузку на конус $P_2 = 2P_1$. Вновь включают механизм подъема столика, после чего

погружение конуса продолжается до новой остановки. Снимают соответствующий отсчет по микрометру. Затем вновь увеличивают вес гирь до $P_3 = 3P_1$, включают механизм подъема, снимают отсчет по микрометру, соответствующий нагрузке P_3 . Увеличивая нагрузку до $P_4 = 4P_1$, снимают последний отсчет. Нагрузки P_1, P_2, P_3, P_4 рекомендуется подбирать такими, чтобы значения глубины погружения были в пределах 5–6; 9–10; 13–14; 18–19 мм. При этом соотношения между нагрузками могут отличаться от указанных выше.

Закончив измерения в одной лунке, при тех же нагрузках выполняют погружение конуса в других местах на поверхности образца. Количество параллельных измерений (лунок) находят статистическим расчетом на основе максимально допустимой погрешности определения реологических характеристик. Как правило, на одном образце выполняется не менее трех параллельных измерений. Расстояние между краями соседних лунок должно быть не менее 30 мм, а между краями лунок и стенкой формы – не менее 15 мм.

Глубину погружения конуса определяют по формуле $h = OM - OM_\phi$, где OM – отсчет по микрометру при погружении конуса, мм; OM_ϕ – начальный отсчет для данной формы, мм.

Для каждой нагрузки P (Н) и глубины погружения конуса h (мм) вычисляют напряжение сдвига τ (кПа) и средний градиент скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (с^{-1}) по формулам:

$$\tau = \frac{K \cdot P \cdot 1\,000}{h^2}; \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{K_1 \cdot V_k}{h}, \quad (4)$$

где V_k – скорость погружения конуса.

Значения коэффициентов K и K_1 в зависимости от угла при вершине конуса α приведены в таблице.

Коэффициенты K и K_1 в зависимости от угла при вершине конуса

Коэффициент	Угол при вершине конуса α		
	30°	45°	60°
K	1,15	1,71	3,48
K_1	4,47	6,41	13,41

При измерении реологических характеристик материалов, свойства которых непрерывно изменяются во времени (например, вяжущих веществ), использовалась следующая методика. Из условия погружения конуса на глубину не менее 7 мм устанавливалась величина нагрузки P_1 . При этой нагрузке на одном образце не менее 6 раз измеряли глубину погружения конуса каждый раз в новой лунке. Измерения производили через определенные промежутки времени $t_{\text{пр}} = \frac{T}{6}$, где T – продолжительность периода, в течение которого намечали изучать влияние возраста смеси на реологические свойства.

Затем такие же измерения производили на других свежеприготовленных образцах-близнецах при нагрузках: P_2 (на втором образце), P_3 (третьем), P_4 (четвертом). Нагрузки на конус подбирали таким образом, чтобы соответствующие им глубины погружения были примерно равны 11, 15, 19 мм. Погружения выполняли через промежутки времени $t_{\text{пр}}$.

Закончив измерения на четырех образцах, вычисляли для каждой глубины погружения конуса h напряжение сдвига τ и строили зависимость τ от возраста смеси t (рис. 2).

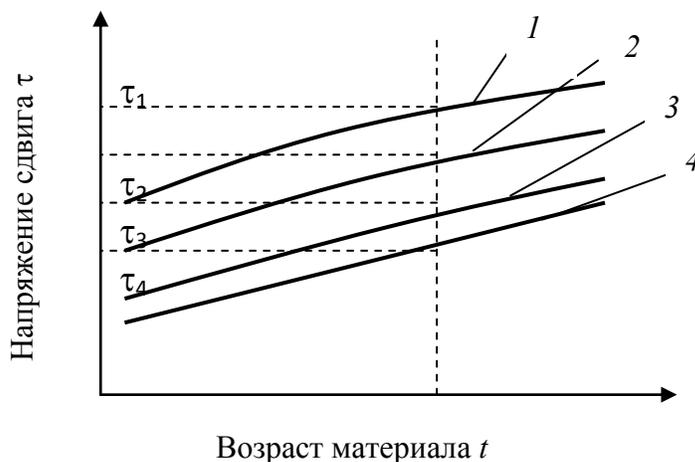


Рис. 2. Определение напряжения сдвига для материала с изменяющимися свойствами во времени: 1 – нагрузка на конус P_1 ; 2 – то же, P_2 ; 3 – то же, P_3 ; 4 – то же, P_4

Далее из точки на горизонтальной оси, соответствующей изучаемому возрасту смеси, восстанавливали перпендикуляр, пересекавший все линии на графике (см. рис. 2). В точках пересечения определяли значения напряжения сдвига τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 . По известным τ , P и K с помощью формулы (3) вычисляли четыре значения h_1 , h_2 , h_3 и h_4 , а с помощью выражения (4) – четыре значения скорости сдвига $\dot{\gamma}_1$, $\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_3$ и $\dot{\gamma}_4$, после чего, пользуясь уравнением (2), – реологические характеристики (предельное напряжение сдвига τ_0 и вязкость η).

При наличии платформенных весов, снабженных микрометром и имеющих необходимую точность измерений нагрузки и перемещения подъемного столика с образцом (при этом требуется устройство компенсации смещения платформы самих платформенных весов в процессе измерения нагрузок), возможна более простая схема пенетрационного реометра (рис. 3). Методика определения реологических характеристик дисперсных сред с помощью такой установки не отличается от рассмотренной ранее на приборе ПРБ-2.

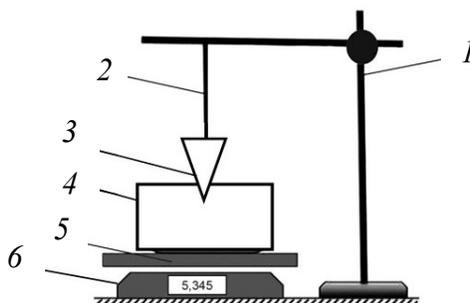


Рис. 3. Схема пенетрационного реометра на основе платформенных весов, снабженных микрометром: 1 – штатив; 2 – крепление конуса; 3 – конус; 4 – конус; 5 – платформенные весы; 6 – подвижный столик

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов В.В. Определение реологических свойств твердообразных дисперсных систем, применяемых в производстве строительных материалов, с помощью конусной пенетрации. Часть 1. Теоретическое обоснование метода // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2024. № 2 (22). С. 72–82.
2. Ребиндер П.А., Семенов Н.А. О методике погружения конуса для характеристики структурно-механических свойств пластично-вязких тел // *Доклады АН СССР*. 1949. Т. 14. № 6. С. 20–25.
3. Агранат Н.Н., Широков М.Ф. Теория метода определения предельного напряжения сдвига дисперсных систем погружением конуса // *Коллоидный журнал*. 1957. Т. 19. № 1. С. 9–13.
4. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев: Наукова думка, 1968. 76 с.
5. Гораздовский Т.Я., Ребиндер П.А. К теории конического пластометра // *Коллоидный журнал*. 1970. Т. 32. № 4. С. 512–519.
6. Ямпольский Б.Я., Ребиндер П.А. Исследование структурно-механических свойств металлических дисперсных систем методом конического пластометра // *Коллоидный журнал*. 1948. Т. 6. С. 466–469.
7. Рандма Х.В. Зависимость структурной прочности суспензии молотого песка от ее концентрации // *Сб. тр. НИПИСиликатобетон*. 1973. № 7. С. 23–33.
8. Разоренов В.Ф. Пенетрационные испытания грунтов. М.: Стройиздат, 1968. 182 с.
9. Волосач А.В., Горовых О.Г. Результаты экспериментальных исследований поверхностной твердости ячеистых бетонов, подвергшихся температурному воздействию, инденторами с углами раствора конуса 20–55° // *Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси*. 2019. Т. 3. № 1. С. 13–22.
10. Берней И.И. Исследование структурно-механических пластично-вязких сред на конических пластометрах // *Строительные материалы*. 1973. № 7. С. 45–47.
11. Вялямяэ Г.Х., Гордон Б.И., Сеппель С.А. Автоматический конический пластометр КП-1. *Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума*. Рига: РПИ, 1979. С. 147–149.
12. Вялямяэ Г.Х., Гордон Б.И., Прооде Ю.И., Сеппель С.А., Тильк И.И., Уутма Т.Х., Эйнер Л.К. Универсальный пластометр типа REOSET-5. *Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума*. Юрмала: РПИ, 1982. С. 65–68.
13. Ряни А.Э., Рандма И.Ю., Куннос Г.Я., Рандма О.Х., Гордон В.Г. Методика исследования упруговязкой характеристики дисперсной системы при помощи конического индентора. *Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума*. Рига: РПИ, 1979. С. 150–152.
14. Ряни А.Э., Рандма О.Х., Рандма И.Ю., Охота С.В., Куннос Г.Я. Исследование реологических свойств строительных смесей методом релаксационной пенетрометрии. *Технологическая механика бетона: Межвуз. научн. сб.* Рига: РПИ, 1981. С. 17–26.
15. Берней И.И., Белов В.В. Влияние сил капиллярного сцепления на физико-механические свойства дисперсных систем // *Известия вузов. Строительство и архитектура*. 1980. № 4. С. 73–77.

16. Берней И.И., Белов В.В. Теория и метод измерения вязкости и предельного напряжения сдвига дисперсных систем на усовершенствованном коническом пластометре. *Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума*. Рига: РПИ, 1979. С.144–146.
17. Берней И.И., Белов В.В. К теории определения вязкопластичных свойств дисперсных систем методом конического пластометра. *Технологическая механика бетона: Межвуз. научн. сб.* Рига: РПИ, 1981. С. 5–16.
18. Берней И.И., Белов В.В., Сафонов А.А. Пенетрационный реометр для исследования и контроля реологических свойств мелкозернистых дисперсных систем. *Ускорение научно-технического прогресса в промышленности строительных материалов и строительной индустрии: Тез. докл. Всесоюз. конф.* Белгород: БТИСМ, 1987. С. 23.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

БЕЛОВ Владимир Владимирович – советник РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Белов В.В. Определение реологических свойств твердообразных дисперсных систем, применяемых в производстве строительных материалов, с помощью конусной пенетрации. Часть 2. Приборное обеспечение // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 3 (23). С. 70–78.

DETERMINATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLID DISPERSED SYSTEMS USED IN THE PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS APPLYING CONE PENETRATION TECHNIQUE. PART 2. INSTRUMENTATION

V.V. Belov

Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The main problem in the use of conical plastometers is to obtain reliable rheological characteristics of dispersed systems. Most compacted three-phase systems used in the production of building materials are solid-like, in which the periods of restoration of broken bonds are reduced and thixotropy participates in the flow process covertly, being realized only while maintaining the state of destruction of internal bonds. Therefore, for such systems, it is necessary to use a method for determining rheological characteristics, based not on measuring stress relaxation parameters, but on the picture of the flow of the medium around the cone. The ultimate shear stress and viscosity of solid dispersed systems used in the production of building materials can be determined by cone immersion on a penetrational rheometer PRB-2 using a technique that is developed on the basis of a theory arising from an experimentally recorded pattern of deformation of the medium around the cone.

Keywords: structured dispersed systems, ultimate shear stress and viscosity, cone penetration method, cone rheometer.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

BELOV Vladimir Vladimirovich – Adviser of the Russian Academy of Architecture and Building Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Belov V.V. Determination of rheological properties of solid dispersed systems used in the production of building materials applying cone penetration technique. Part 2. Instrumentation // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 3 (23), pp. 70–78.

УДК 546.57:543

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА
ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИМИДАЗОЛОМ**

С.Л. Горцевич¹, А.Е. Соболев^{1,2}, А.И. Пичугина¹, М.А. Эсауленко^{1,3}

¹*Тверской государственный технический университет (г. Тверь)*

²*Тверской государственный медицинский университет (г. Тверь)*

³*Тверское суворовское военное училище (г. Тверь)*

© Горцевич С.Л., Соболев А.Е.,
Пичугина А.И., Эсауленко М.А., 2024

Аннотация. В статье исследована возможность применения 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазола (имидазола, Im) для флуориметрического определения микроколичеств серебра в различных объектах. Разработана методика количественного и качественного анализа окислительного растворения серебра при образовании разнолигандных комплексов с применением флуориметрического метода с имидазолом. Данный метод был использован при изучении кинетики окисления серебра кислородом в присутствии тиомочевины и тиоцианата с комплексом железа(II) и этилендиаминтетрауксусной кислоты в качестве катализатора.

Ключевые слова: серебро, аналитическая химия, имидазол, флуориметрический метод, спектры флуоресценции, кинетика растворения, комплексообразование, разнолигандные комплексы.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-3-78-84