

ЛЕКЦІЯ 11

Структурно-механічні властивості дисперсних систем.

Під структурою тіл зазвичай розуміють просторове взаємне розташування складових частин тіла: атомів, молекул, дрібних часток. У колоїдній хімії поняття структури й структуроутворення прийнято зв'язувати з коагуляцією вільнодисперсних систем, у процесі якої відбувається утворення просторової сітки із часток дисперсної фази зі збільшенням міцності системи. У результаті така система може перейти у зв'язнодисперсну.

Зовсім простий експеримент мимоволі ставить той, хто забруднив пальці смолою, гумовим клеєм або густим цукровим сиропом: спроба розліпити пальці приводить до утворення пружних ниток, які витягаються з текучого середовища. Саме так утвориться павутина й шовкова нитка.

Поява й характер структур, як правило, визначають по механічних властивостях систем, найважливішими з яких є ***в'язкість, пружність, пластичність, міцність - їх прийнято називати структурно-механічними.*** Досліджувати ці властивості дозволяють методи ***реології - науки про деформації й плин матеріальних систем.*** Реологія вивчає механічні властивості систем по прояві деформації під дією зовнішніх навантажень.

Реологія дозволяє зрозуміти, що при швидких впливах всі тіла поведуться як тверді, при повільних - течуть. Але поняття "швидкий" і "повільний" для різних середовищ різні. Удар об воду на швидкості 200 км/годину мало чим відрізняється від удару об асфальт - вода поводить себе як тверде тіло (її плинність не встигає виявитися). Залізобетонний стовп, косо притулений до стіни, через місяць виявляється кривим - бетон тече; струни на гітарі, залишені в натягнутому стані, знижують тон - у результаті повільного плину матеріалу їхня довжина мало помалу збільшилася, відповідно, зменшився натяг - їх доводиться підтягувати. Гірські породи за геологічні періоди зминаються у складки - утворюються гірські системи. Без обчислень ясно, що діапазон часу у реологічних явищах простирається від долей секунди до мільйонів років.

Зазвичай, реологічні середовища є дисперсними системами двох або трьох фаз: це дрібні тверді частки, розподілені в'язкій рідині (суспензія або гель, якщо тверда фаза переважає), або це дрібні крапельки однієї рідини в іншій - емульсія, або пухирці повітря в рідині (піна), і т.д. Але, проте, ***реологія розглядає таке середовище як однорідне, але таке, що виявляє механічні властивості такі ж, як і реальний конкретний матеріал.*** Цей підхід дозволяє уникнути труднощів, пов'язаних з вивченням механізмів взаємодії фаз, і порівняно просто описати основні риси поведінки реологічних середовищ при впливі на них заданих навантажень. Такі теорії називаються феноменологічними.

При описі реологічного поведінки матеріалів користуються механічними моделями, для яких записують диференціальні або інтегральні рівняння, куди входять різні комбінації пружних, в'язких і пластичних характеристик.

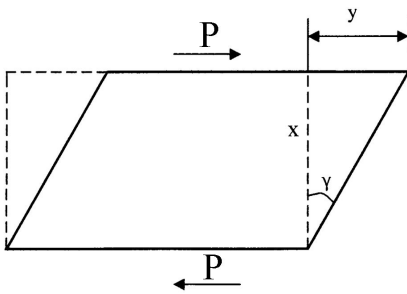
Термін ***деформація*** означає ***відносний зсув точок системи, при якому не порушується її суцільність.***

Види деформацій:

1. пружні (оборотні): об'ємні (розтягання, стиск), зсувні й деформації крутіння.

При пружній деформації структура тіла повністю відновлюється після зняття навантаження;

2. Залишкові (необоротні, зміни в системі залишаються й після зняття навантаження). ***Залишкова деформація, при якій не відбувається руйнування тіла, називається пластичною.***



Схематичне зображення деформації зсуву

Відповідно до реологічних властивостей всі реальні тіла прийнято ділити на **рідиноподібні** (що течуть при будь-яких напругах), і **твердоподібні** (здатні текти лише при напругах, більших деякого значення P_m , що називається **межею текучості**).

Будь-яка матеріальна система має всі реологічні властивості. Основними з них, як уже згадувалося, є пружність, пластичність, в'язкість і міцність. Всі ці властивості проявляються при **зсувній деформації**, тому вона вважається найбільш важливою у реологічних дослідженнях.

Деформація зсуву **визначається абсолютним зсувом (абсолютною деформацією) у і відносним зсувом y/x під дією напруги P :**

$$\varepsilon = \frac{y}{x} = \frac{dy}{dx}$$

де y – зсув верхнього шару (абсолютна деформація); x – висота, протягом якої відбувається зсув, γ – кут зсуву. Відносне зрушення дорівнює тангенсу кута зрушення γ , що, у свою чергу, приблизно дорівнює самому куту γ , якщо він малий і величина цього кута виражена у радіанах.

Напруга **P (напруга зсуву)**, що викликає деформацію тіла, визначається відношенням сили до площі, на яку вона діє.

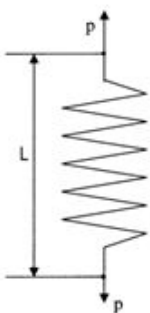
$$P = \frac{F}{S} \left[\frac{H}{m^2} \right]$$

Рідини й гази деформуються при накладенні мінімальних навантажень, під дією різниці тисків вони течуть. Плин є одним з видів деформації, при якому величина деформації безупинно збільшується під дією постійного тиску (навантаження). На відміну від газів, рідини при плинні не стискаються і їхня щільність залишається практично постійною.

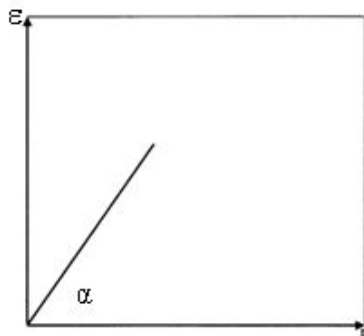
Таким чином, характер і величина деформації залежать від властивостей матеріалу тіла, його форми й способу додатка зовнішніх сил.

У реології механічні властивості матеріалів представляють у вигляді реологічних моделей, в основі яких лежать три основні ідеальні закони, що зв'язують напругу з деформацією. Їм відповідають три елементарні моделі ідеалізованих матеріалів, що відповідають основним реологічним характеристикам (пружність, пластичність, в'язкість): **ідеально пружне тіло Гука, ідеально в'язке тіло Ньютона та ідеально пластичне тіло Сен-Венана –Кулона**. Розглянемо ці моделі.

Ідеально пружне тіло Гука представляють у вигляді спіральної пружини.



Модель ідеального пружного тіла Гука



Залежність деформації тіла Гука напруги зсуву

Відповідно до **закону Гука** деформація в пружному тілі пропорційна напрузі зрушення P :

$$P = G\varepsilon \quad (1)$$

де G – коефіцієнт пропорційності, або модуль зсуву. Модуль зсуву G є характеристикою матеріалу (його структури), що кількісно відбиває його пружні властивості (твердість). Одиницею модуля зсуву є паскаль (СІ), тобто та ж, що й для напруги, тому що величина ε безро-

змiрна. Модуль зсуву можна визначити по котангенсу кута нахилу прямиї, що характеризує залежність деформації ϵ від напруги зсуву P .

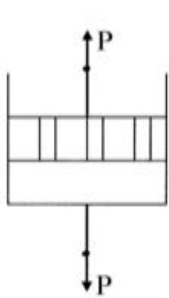
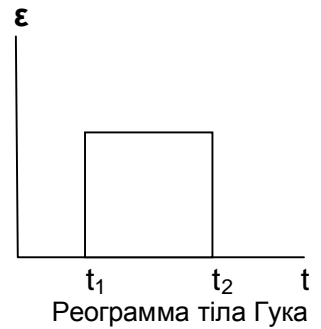
$$G = ctg\alpha$$

Після зняття навантаження ідеально пружне тіло Гука миттєво переходить у первісний стан (форму). По досягненні деякого значення напруги P настає край пружності (необоротне руйнування, відносна деформація $\epsilon \rightarrow \infty$)

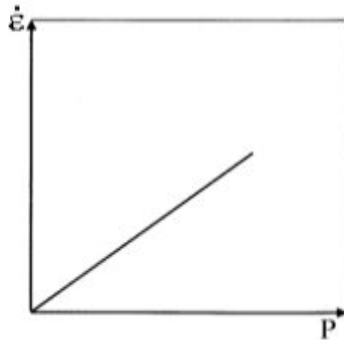
Зображення залежності деформації від часу називається **реограмою**. Якщо реограма реального тіла виглядає аналогічно реограмі тіла Гука (деформація зникає після зняття напруги, мал.) - отже тіло пружне.

Модуль пружності становить для молекулярних кристалів $\sim 10^9$ Па, для ковалентних кристалів і металів $- 10^{11}$ Па й більше.

Чим менше модуль пружності, тим менше накопичення енергії при деформації. Іноді $G \approx 0$ (модуль пружності відсутній). Напевно, **це рідина**, тому що якщо $G = 0$, тї при $P \neq 0$ ϵ невизначено (будь-яке) (1), що відповідає рідині, що тече. А для моделювання властивостей рідин застосовується **ідеально в'язке тіло Ньютона**, яке зображують у вигляді поршня з отворами, поміщеного в циліндр із рідиною.



Модель ідеально в'язкої рідини Ньютона



Залежність швидкості деформації цієї рідини від напруги зсуву

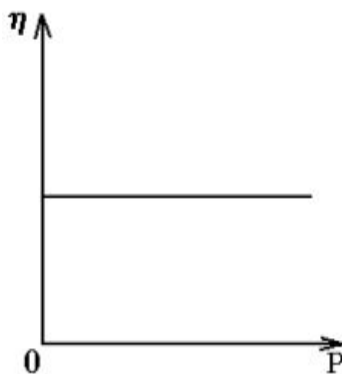
Ідеально в'язка рідина тече відповідно до **закону Ньютона**. Відповідно до цього закону напруга зсуву при **ламінарній** течії рідини пропорційна **швидкості** відносної деформації:

$$P = \eta \frac{d\epsilon}{dt}; P = \eta \dot{\epsilon}; \eta = \frac{P}{\dot{\epsilon}} \quad [Pa \cdot c],$$

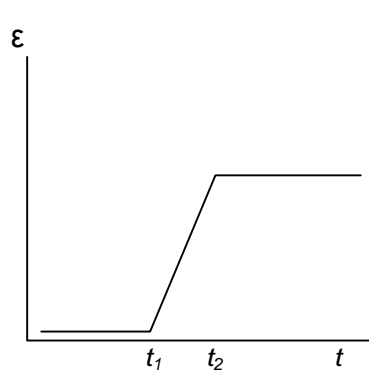
де η – коефіцієнт пропорційності, що називається **динамічною в'язкістю**, характеризує реологічні властивості ідеальних рідин.

При ламінарній течії кожна частка рідини рухається по шляху своєї попередньої частки. Швидкість течії в будь-якій точці рідини залишається постійною. Лінії струму не перетинаються між собою. Енергія, що отримується рідиною для підтримки її течії, використовується, головним чином, на подолання в'язких сил між шарами рідини.

Рідини, в'язкість яких може бути описана рівнянням Ньютона, називаються **ньютонівськими**. Це гомогенні рідини (вода, парфуми, розчини електролітів і т.п.)



Залежність в'язкості ньютонівських рідин від напруги зсуву



Реограма тіла Ньютона

Графік залежності $\dot{\epsilon} = f(P)$ являє собою пряму, що виходить із початку координат, котангенс кута нахилу цієї прямиї до осі абсцис визначає в'язкість рідини.

$$\eta = ctg\alpha$$

Величина, зворотна в'язкості, називається **плинністю**. Якщо в'язкість характеризує опір рідини руху, то плинність – її рухливість.

У системі СГС за одиницю в'язкості прийнятий пуаз (Π) ($1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \Pi$). В'язкість води при $20,5^\circ\text{C}$ дорівнює $0,001 \text{ Па} \cdot \text{с}$, або $0,01 \Pi$, таким чином

в'язкість газів приблизно у 50 разів менше; у високозв'язких рідин значення в'язкості можуть бути у тисячі та мільйони разів більше, а у твердих тіл вона може бути 10^{15} - $10^{20} \text{ Па} \cdot \text{с}$ і більше.

Якщо течія рідини ламінарна, для її опису може бути використаний **закон Пуазейля**, що представляє собою формулу для об'ємної швидкості течії рідини.

$$Q = \frac{v}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta l}$$

Він був відкритий експериментально французьким фізіологом Жаном Марі Луї Пуазейлем, що досліджував плин крові в кровоносних судинах. Закон Пуазейля часто називають головним законом гідродинаміки.

Закон Пуазейля зв'язує об'ємну швидкість течії рідини з різницею тиску на початку й кінці трубки як рушійної сили потоку, в'язкістю рідини, радіусом і довжиною трубки. Закон Пуазейля - аналог закону Ньютона для рідин. Рідина, що підкоряється цьому закону - **нормальна** (ньютонівська). З формули закону Пуазейля видно, що динамічна в'язкість пропорційна часу

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 l Q} = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 l v} \quad \eta \sim K \cdot t$$

Інший тип течії називається турбулентним. У потоці утворюються місцеві завихрення, частки переміщуються не тільки паралельно, але й перпендикулярно осі трубки, безупинно перемішуючись. Лінії струму стають скривленими. Швидкість часток, що перетинають конкретну точку рідини, не є постійною по напрямку й величині: вона змінюється з часом. Опис турбулентного потоку повинен бути статистичним: з погляду середніх величин. Для турбулентної течії необхідна більша енергія, ніж для ламінарного, оскільки при турбулентній течії істотно зростає внутрішнє тертя між частками рідини

Англійський фізик **Осборн Рейнольдс** досліджував умови, при яких течія є ламінарною або турбулентною. Перехід з ламінарної течії у турбулентну залежить від значення безрозмірної величини, названої числом Рейнольдса. Число Рейнольдса для рідини, що тече в циліндричній трубці визначається рівнянням:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D}{\eta} \quad Re = \frac{\rho \cdot v \cdot l}{\eta}$$

де v - середня швидкість потоку, D - діаметр трубки, η - в'язкість, і ρ - густина рідини.

Критична величина числа Рейнольдса для циліндричних трубок, при якому ламінарний плин стає турбулентним - 2000 - 2400.

В'язкість низькомолекулярних рідин, що відносяться до одного гомологічного ряду, приблизно лінійно росте зі збільшенням молекулярної маси речовини. Вона збільшується також із введенням у молекулу циклів або полярних груп.

В'язкість рідин з підвищенням температури зменшується завдяки зниженню енергії міжмолекулярних взаємодій, що перешкоджають переміщенню молекул.

В'язкість газів з підвищенням температури збільшується, тому що вона обумовлена інтенсивністю теплового руху. **Зі збільшенням тиску в'язкість завжди зростає**, тому що збільшується густина речовини.

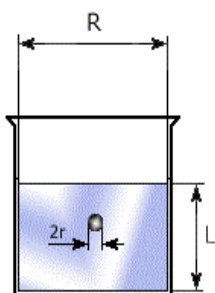
Величину, рівну відношенню динамічної в'язкості речовини до його щільності, називають **кінематичною в'язкістю**:

$$\eta_{кин} = \eta_{дин} / \rho$$

Одиницею виміру в цьому випадку є стокс (Ст): $1 \text{Ст} = \text{див}^2/\text{с}$.

Вимір в'язкості (прилади й методи)

1. **Метод падаючої кульки (Метод Стокса)** придатний для неструктурованих систем.



Простий - судина із двома мітками, заповнена рідиною; кулька (як правило, зі сталі) з діаметром менш 0,1 діаметра судини. Верхня мітка поміщена на кілька сантиметрів нижче рівня рідини, щоб до того моменту, коли кулька проходить повз неї, її рух був уже сталим. Час проходження кульки від однієї мітки до іншої вимірюється секундоміром. Знаючи відстань між мітками, обчислюють швидкість седиментації кульки. Використовуючи кульку відомої густини й відомого діаметра, визначають швидкість осадження кульки в досліджуваній рідині, а потім обчислюють коефіцієнт її в'язкості.

$$\eta = \frac{2gr^2 \Delta \rho}{9U}$$

2. **Метод капілярного віскозиметра** (метод Пуазейля) заснований на використанні формули Пуазейля для об'ємної швидкості Q протікання рідини через капіляр. З неї можна виразити η :

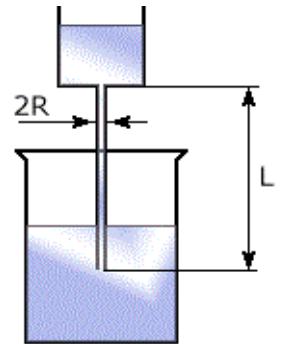
$$\eta = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot l \cdot v} \cdot t$$

Різниця тисків створюється за рахунок маси стовпа рідини, тобто це гідростатичний тиск, під дією якого рідина тече по капіляру.

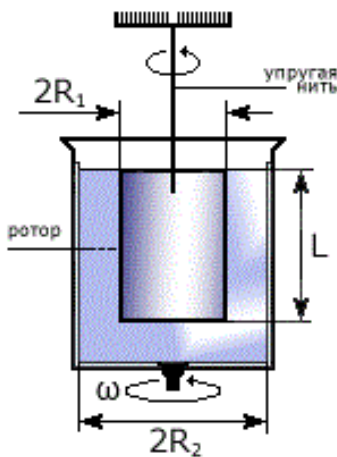
Таким чином, час витікання відомого об'єму рідини зі стандартного капіляра (віскозиметра) характеризує її в'язкість. Обмірювану в такий спосіб величину (час витікання t) називають **умовною в'язкістю (УВ)**, що виражається в одиницях часу (секундах).

Знаючи умовну в'язкість води, в'язкість будь-якої досліджуваної рідини можна також охарактеризувати відношенням її умовної в'язкості до умовної в'язкості води, тобто використовувати безрозмірну величину **відносної в'язкості** $\eta_{відн} = t/t_0$, яка показує, у скільки разів в'язкість даної рідини більше або менше в'язкості води. Визначаються також питома ($\eta_{пит} = \eta_{відн} - 1$) та приведена ($\eta_{пр} = \eta_{пит}/C$) в'язкості.

Важливо правильно вибрати віскозиметр, час витікання ДС (води) $t_0 \leq 90$ сек, якщо швидше - капіляр занадто широкий, не виключена турбулентність.



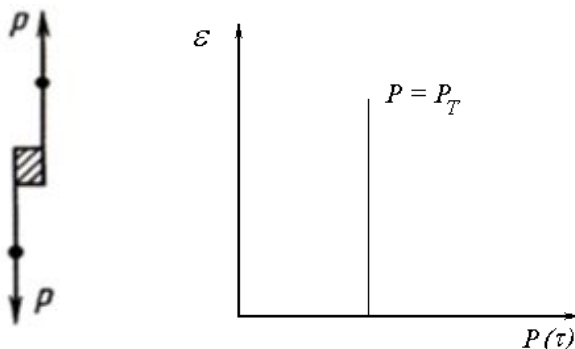
3. Метод ротаційного віскозиметра.



Принцип дії ротаційних віскозиметрів заснований на вимірі опору, що робить рідина обертанню зануреного до неї тіла. Цей опір росте зі збільшенням в'язкості рідини.

У ротаційному віскозиметрі досліджуване в'язке середовище міститься в зазор між двома співвісними тілами правильної геометричної форми (циліндри, конуси, сфери або їхні сполучення). Одне з тіл (ротатор), приводиться в обертання з постійною швидкістю, інше залишається нерухливим. Обертаний рух від ротора передається рідиною іншому тілу. В одних приладах підтримують постійну швидкість обертання тіла й вимірюють потужність, що затрачає на цю роботу привод. В інших використовують привод постійної потужності, а вимірюють швидкість обертання тіла. Очевидно, що в першому випадку зі збільшенням в'язкості рідини буде потрібно більша потужність привода, у другому — це приведе до зменшення швидкості обертання тіла. У наш час найпоширеніші електроротаційні віскозиметри: внутрішній циліндр, занурений у в'язке середовище, приводиться в обертання електродвигуном.

Модель ідеально-пластичного тіла Сен-Венана-Кулона



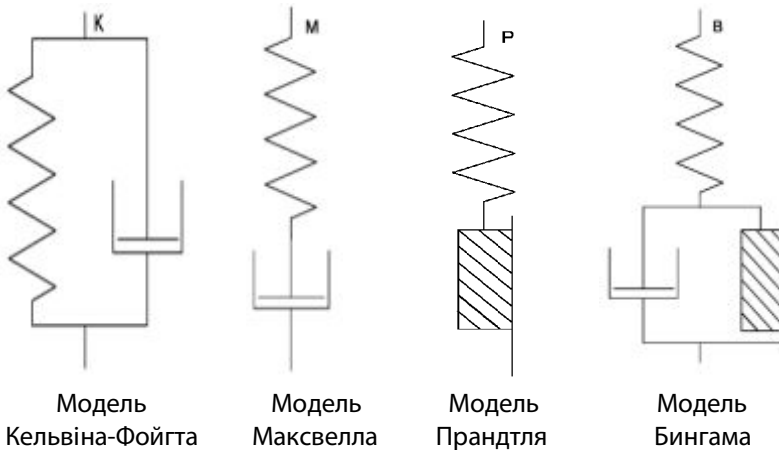
Тіло Сен-Венана

Реологічна крива тіла Сен-Венана - Кулона

Модель являє собою тверде тіло на площині, при русі якого виникає постійне тертя, що не залежить від нормальної напруги зрушення – закон «сухого тертя»: деформація відсутня, якщо $P < P_T$ (P_T – межа текучості). Таким чином, при $P < P_T$ $\epsilon = 0$; $\dot{\epsilon} = 0$; при $P = P_T$ $\epsilon > 0$; $\dot{\epsilon} > 0$ течія іде з будь-якою швидкістю

Із трьох основних елементів можна створювати комбінації з їх послідовним та паралельним з'єднанням.

Найвідоміші моделі:



Модель Кельвіна-Фойгта

Модель Максвелла

Модель Прандтля

Модель Бінгама

деформації;

- модель Бінгама - модель матеріалу, властивості плинності якого проявляються після досягнення певної межі навантаження, а опір деформуванню залежить від швидкості деформації.

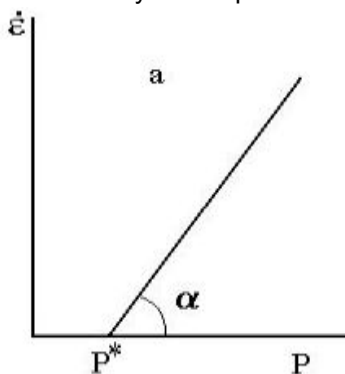
- модель Кельвіна - Фойгта - модель твердого тіла, напруга в якому залежить від швидкості деформування;

- модель Максвелла - модель твердого тіла із властивостями плинності при довільному постійному навантаженні;

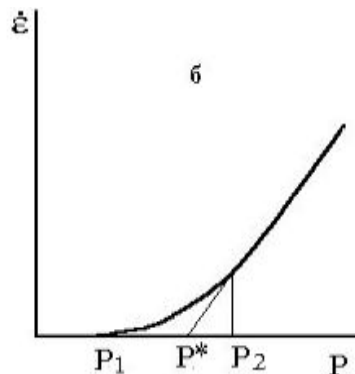
- модель Прандтля - модель твердого тіла із пружними властивостями до певної межі навантаження, перевищення якої приводить до необмеженої миттєвої

Прикладом тіла, що проявляє в'язкі або пружні властивості залежно від напруги, є **в'язкопластична модель Бінгама**. Модель Бінгама являє собою комбінацію із всіх трьох ідеальних елементів: до з'єднаних паралельно елементам Ньютона й Сен-Венана – Кулона послідовно приєднаний елемент Гука. У цій моделі при малих напругах розвиваються тільки пружні деформації, а при досягненні $P > P^*$ має місце пластична деформація, що росте нескінченно (плин вязкопластического тіла)

Якщо проаналізувати зміну швидкості деформації залежно від напруги, то виявиться, що модель Бінгама можна представити й без пружного елемента, деформація якого не залежить від часу. Іноді цю модель представляють тільки у вигляді паралельно з'єднаних грузлого елемента (моделі Ньютона) і елемента сухого тертя



Реологічна крива моделі Бінгама



Реологічна крива реальної в'язкопластичної системи

Математична модель в'язкопластичного тіла – рівняння Бінгама:

$$P = P^* + \eta^* \dot{\epsilon}$$

де η^* – пластична в'язкість.

По фізичному змісту пластична в'язкість η^* відрізняється від ньютонівської в'язкості η . Графічно вона визначається котангенсом кута нахилу прямій, що виходить із точки $P = P^*$. Співвідношення між ньютонівською та пластичною в'язкістю

$$\eta = \frac{P}{\dot{\epsilon}} = \frac{(P^* + \eta^* \dot{\epsilon})}{\dot{\epsilon}} = \frac{P^*}{\dot{\epsilon}} + \eta^*$$

показує, що ньютонівська в'язкість ураховує всі види опору плину тіла, а пластична в'язкість, будучи частиною ньютонівської, не враховує міцності структури (яка характеризується величиною P^*), але відбиває швидкість її руйнування.

Згідно моделі Бінгама швидкість деформації дорівнює нулю при $P < P^*$, і тільки при $P > P^*$ вона зростає зі збільшенням напруги (мал. а). При $P^* = 0$ співвідношення переходить у закон Ньютона. Напруга P розбивається як би на дві складові: напруга P^* , необхідна для руйнування структури, і напруга $P - P^*$, що викликає течію.

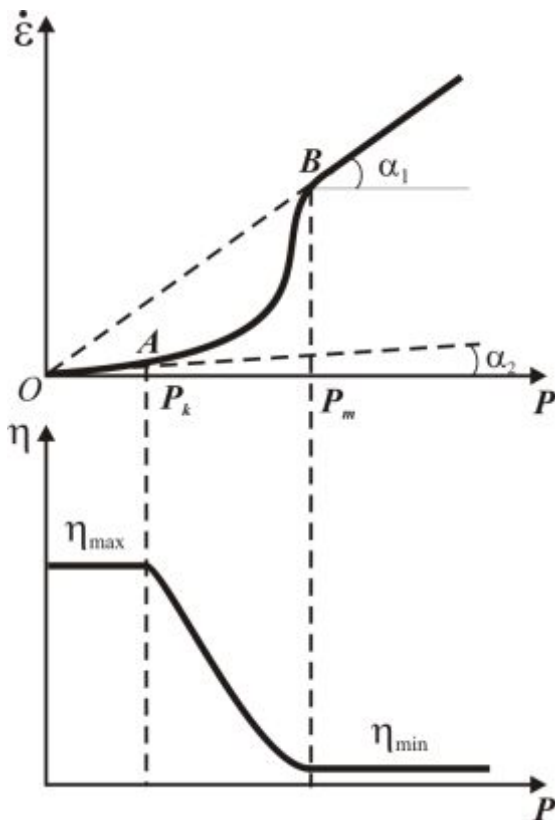
Згідно рис а, при $P = P^*$ відбувається стрибкоподібне руйнування структури, і пластична в'язкість приймає постійне значення. Прикладом систем, що добре підкоряються рівнянню Бінгама, можуть служити пасти із глини й консистентні змащення.

Однак для більшості структурованих систем залежність швидкості деформації $\dot{\epsilon}$ від навантаження P виражається не прямою, а кривою лінією (рис. б). Причина цього явища полягає в тім, що при досягненні границі текучості структура руйнується не відразу, а поступово в міру збільшення напруги і часу. На кривій можна виділити три критичні напруження зсуву:

P_1 - мінімальна межа текучості, що відповідає початку плину;

P^* - межа текучості по Бінгаму, відповідає відрізу на осі абсцис, що відтинається продовженням прямолінійної ділянки кривої;

P_2 - максимальна напруга зсуву, що відповідає значенню P , при якому крива переходить у пряму лінію.



Роботами П. А. Ребіндера, а також роботами інших авторів було встановлено, що навіть в початковій області спостерігається повільний плин без видимого руйнування структури. На ділянці OA система поводить себе подібно ньютонівській рідині з великою в'язкістю η_{max} . Таке поведіння системи пояснюється тим, що при малих швидкостях течії структура, що руйнується прикладеною напругою, встигає відновлюватися. Така повільна течія з постійною в'язкістю без прогресуючого руйнування структури називають **повзучістю**.

Для слабоструктурованих систем початкова прямолінійна ділянка кривої зазвичай невелика, і її практично неможливо виявити. Для сильно структурованих систем область значень P , при яких спостерігається повзучість, може бути досить значною. Напруга P_k відповідає початку руйнування структури. При подальшому збільшенні напруги зрушення (ділянка AB) залежність втрачає лінійний характер, при цьому в'язкість зменшується, що є наслідком руйнування структури. У точці B кривої плину структура системи практично зруйнована. Напругу зсуву, що відповідає цій точці, називають

граничною напругою зрушення P_m . При P_m , коли структура зруйнована, система тече подібно ньютонівській рідині, що має в'язкість η_{min} (найменша ньютонівська в'язкість).