

## ПЛАСТИЧНОСТЬ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 2019 г. А. Я. Малкин<sup>1</sup> \*, А. В. Митюков<sup>1</sup>, С. В. Котомин<sup>1</sup>, В. Г. Куличихин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский проспект, 29, Москва ГСП-1, 119991 Россия

\*e-mail: alex\_malkin@mig.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 27.03.2019 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 25.04.2019 г.

Систематически исследованы реологические свойства суспензий алюминия в низкомолекулярном полиэтиленгликоле в широком диапазоне концентраций, вплоть до предельного содержания твердой фазы (примерно 70%). При повышении концентрации дисперсных частиц наблюдали эволюцию реологических свойств от ньютоновской жидкости к упругопластичной твердой среде. В области текучего состояния в исследованных дисперсиях отсутствует предел текучести. Однако выше некоторой концентрации, рассматриваемой как механическое стеклование, течение суспензий становится невозможным. При более высоких концентрациях возникает область упругопластичного состояния высококонцентрированных систем, которая, насколько нам известно, ранее не рассматривалась. Установлены границы этой области, и получены зависимости характеристик упругости и пластичности от напряжения. Эта область отвечает предельным степеням наполнения и важна для современных аддитивных технологий и так называемого “порошкового литья”.

DOI: 10.1134/S0023291219050070

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование реологии суспензий — классическая задача науки о коллоидах. Первая линия этих исследований — это установление зависимости вязкости от объемного содержания дисперсной среды,  $\eta(\phi)$ . Эта линия имеет своим началом фундаментальное уравнение Эйнштейна, которое цитировалось столько раз, что вряд ли стоит приводить его снова. Продолжение этой линии — представление зависимости  $\eta(\phi)$  в виде многочисленных вариантов степенных рядов и зависимостей, включающих экспоненциальные члены.

Существуют сотни публикаций на тему концентрационной зависимости вязкости. Поэтому целесообразно сослаться на последние исследования, в которых предприняты попытки найти “универсальную” форму зависимости  $\eta(\phi)$  вплоть до очень высоких концентраций [1, 2]. Однако стоит заметить, что при построении таких обобщающих кривых для области высоких концентраций обычно использовали значения не сдвиговой вязкости, а динамической вязкости, что позволило избежать нелинейности при представлении экспериментальных данных.

Тем не менее, при переходе от предельно разбавленных суспензий к концентрированным возникают два достаточно хорошо известных эффекта, обусловленные структурированием суспензий и влиянием на него деформирования. В зависи-

мости от природы системы возможно как разрушение структуры, сопровождающееся появлением предела текучести и неньютоновского поведения, так и образование более упорядоченной (плотной) структуры и локальных кластеров, приводящее к дилатансии и механическому стеклованию.

Реологические особенности поведения суспензий различного состава исследовались в сотнях работ. Результаты ранних работ были систематизированы и подробно обсуждены в обзорах [3–6]. Более поздние исследования в этой области были рассмотрены в публикациях [7–9], в которых также имеются многочисленные ссылки на более ранние публикации в этой области.

В целом концентрационные эффекты в суспензиях могут быть с известной долей условности представлены диаграммой, приведенной на рис. 1. Лишь в узкой области низких концентраций  $\phi < \phi_0$  суспензии ведут себя как простые ньютоновские жидкости с вязкостью  $\eta_0$ . При некоторой концентрации  $\phi_0$  начинают наблюдаться отклонения от линейности и становится заметной зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, так что зависимости  $\eta(\phi)$  оказываются различными в зависимости от того, при какой скорости сдвига измеряется эффективная вязкость.

По достижении некоторой концентрации  $\phi^*$  в области низких напряжений становится очевид-

ным наличие предела текучести, ниже которого существует твердообразная структура и течение не происходит. Расстояние по концентрационной шкале от  $\phi_0$  до  $\phi^*$  зависит от природы суспензии, но обычно оно не слишком велико. Предел текучести в некоторых случаях появляется уже при концентрациях твердой фазы порядка долей процента.

Область концентраций  $\phi > \phi_0$  отвечает вязкопластичному реологическому состоянию суспензии. Наконец, при концентрации, приближающейся к  $\phi^{**}$ , становятся возможными дилатансия и, затем, динамическое стеклование суспензии. Концентрация  $\phi^{**}$  близка к предельной степени заполнения объема твердыми частицами, которая в случае однородных сферических частиц равна примерно 0.72. Вопрос о “предельной” степени наполнения относится к классическим проблемам трехмерного размещения частиц в пространстве. Хотя этот вопрос имеет давнюю предысторию, он продолжает обсуждаться [10–12] в связи с ролью не только концентрации, размера и полидисперсности частиц, но и степени их уплотнения, а также природы твердой фазы и межчастичного взаимодействия. Достаточно очевидно, что здесь нет универсального ответа, поскольку характер упаковки зависит не только от геометрических факторов, но и от физико-химического взаимодействия частиц.

Тем не менее, представленная на рис. 1 общая схема довольно хорошо описывает реальные свойства суспензий, включая область высоких концентраций. Казалось бы, что в целом она исчерпывает возможные случаи поведения таких систем. Однако наши эксперименты показывают, что возможны и несколько иные ситуации, состоящие в том, что при возрастании концентрации происходит переход из области течения (при  $\phi < \phi_0$  на схеме рис. 1) в область пластического состояния без существования предела текучести. Вследствие этого область  $\phi^*-\phi^{**}$  вообще отсутствует и при высоких концентрациях суспензия становится чисто пластической средой. Эти результаты существенно важны в связи с “порошковым литьем под давлением” и развитием аддитивных технологий, реализуемых с использованием высококонцентрированных суспензий [13–15]. Именно в связи с последним обстоятельством была выполнена настоящая работа, в которой на примере модельной высоконаполненной суспензии было исследовано реологическое поведение таких материалов в области предельно высоких концентраций.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Данная работа выполнялась на модельной системе, в которой в качестве дисперсионной

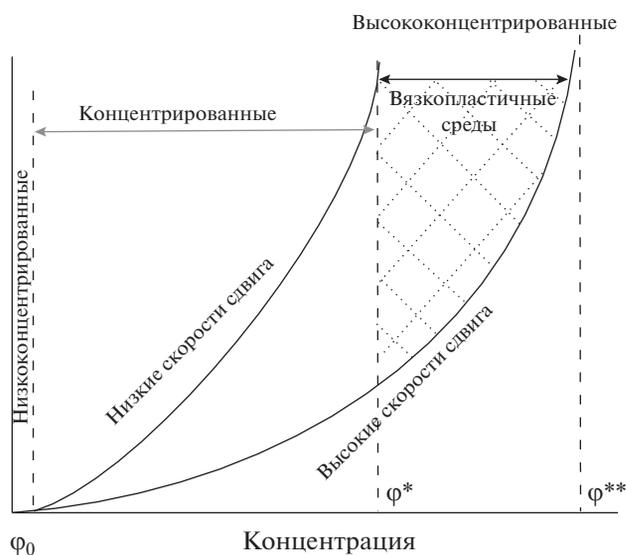


Рис. 1. Обобщенная диаграмма реологических состояний концентрированных суспензий.

среды использовали низкомолекулярный и, соответственно, относительно низковязкий полиэтиленгликоль (ПЭГ). Это позволило провести эксперименты в комфортных условиях при комнатной температуре и добиться хорошо воспроизводимых результатов.

Образец ПЭГ-400 (Россия, ТУ 2226-061-05766801-2006) имел молекулярную массу 400, плотность  $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$  и вязкость при комнатной температуре 0.11 Па·с.

В качестве дисперсной фазы использовали порошок алюминия марки ПАД-1 со средним размером частиц 24 мкм (ООО “Валком-ПМ”, Россия); их форма близка к сферической, плотность равна 2.7 г/см<sup>3</sup>. На рис. 2 представлена диаграмма распределения частиц алюминия по размерам, полученная на анализаторе гранулометрического состава LA-350 фирмы HORIBA<sup>1</sup>.

Исследовали суспензии ПЭГ–алюминий с содержанием алюминия от 5 до 70 об. %. Образцы были приготовлены путем постепенного внесения порошка алюминия в жидкую фазу с постоянным перемешиванием при комнатной температуре. Система с концентрацией алюминия 70 об. % не образует сплошную массу и рассыпается, так что в обсуждаемых ниже экспериментах ее не использовали. Для предотвращения расслаивания фаз композиции перемешивали перед каждым экспериментом.

Исследование реологических свойств суспензий при простом сдвиге проведено на реометре RS-600 (Thermo Haake, Германия) с геометрией

<sup>1</sup> Диаграмма получена на кафедре “Литейные технологии” МГТУ им. Баумана.

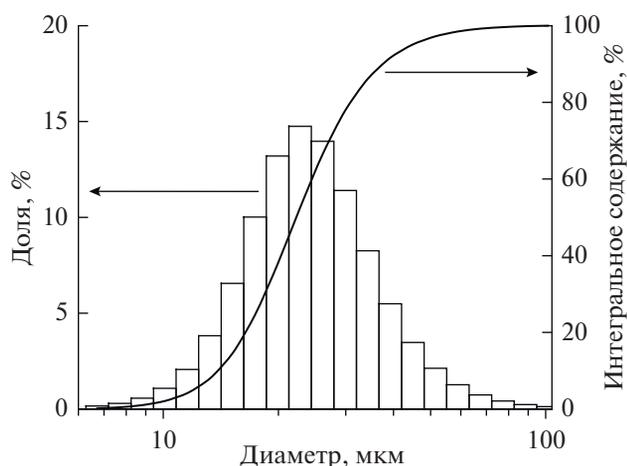


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в порошке ПАД-1.

рабочего узла прибора “плоскость–плоскость”. Величина зазора между плоскостями радиусом 20 мм составляла 1.5 мм. Обе плоскости имели рифленые поверхности для предотвращения скольжения. Измерения проводили по следующему протоколу: задавали различные значения напряжения, которые сохраняли постоянными в течение всего эксперимента, продолжавшегося до 150 с при 25°C. За это время получили 75 значений деформации сдвига.

Использование такой геометрии деформирования удобно при изучении линейных (ньютоновских) жидкостей, поскольку в этом случае можно строго рассчитать вязкость среды, но для нелинейных сред эта методология дает лишь условные усредненные характеристики вещества. Поэтому приводимые ниже реологические характеристики умеренно концентрированных суспензий являются физическими параметрами, а в случае высококонцентрированных суспензий к приводимым параметрам следует относиться лишь как к качественным характеристикам среды.

Кроме того, для суспензий с относительно низким содержанием дисперсной фазы измеряли кривые течения в двух режимах деформирования. Во-первых, — при ступенчатом изменении задаваемого напряжения в диапазоне от 1 до 1000 Па с шагом в 7 точек на одну логарифмическую декаду и длительностью 60 с для каждой точки. Во-вторых, — при неограниченно длительных измерениях при постоянном напряжении сдвига в диапазоне его изменения от 1 до 1000 Па. Вязкость определяли по величине скорости сдвига, полученной при достижении постоянного значения после переходного периода деформирования.

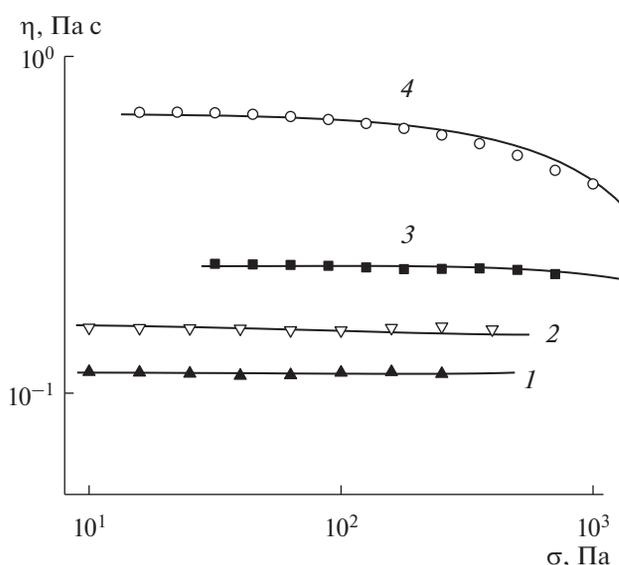


Рис. 3. Кривые течения низкоконцентрированных суспензий с содержанием алюминия 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30% (4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате серии экспериментов при реализации простого сдвига при постоянном напряжении получены следующие результаты, приведенные ниже.

### *Суспензии с концентрацией дисперсной фазы до 60%*

На рис. 3 представлены экспериментальные данные, показывающие кривые течения сравнительно низкоконцентрированных суспензий (от 5 до 30%), а на рис. 4 — развитие деформации во времени при различных значениях напряжения для более концентрированных — 40%-ной и 50%-ной суспензий в полном временном интервале измерений. При этом пунктиром на рис. 4 отмечена переходная область, разделяющая области малых и больших времен деформации. Начальная область — левее пунктирных линий на рис. 4 — представлена на рис. 5 в более удобном для оценки процесса деформирования временном диапазоне.

Видно, что низкоконцентрированные суспензии представляют собой практически ньютоновские жидкости. Слабо выраженная аномалия вязкости проявляется, начиная с 30%-го содержания твердой фазы. Для более концентрированных суспензий деформация при всех напряжениях начинается с нулевой точки, т.е. при таких измерениях наличие предела текучести не обнаруживается. Тем не менее, судя по детализации развития деформации во времени при разных напряжениях, начиная уже с самых низких напряжений (при

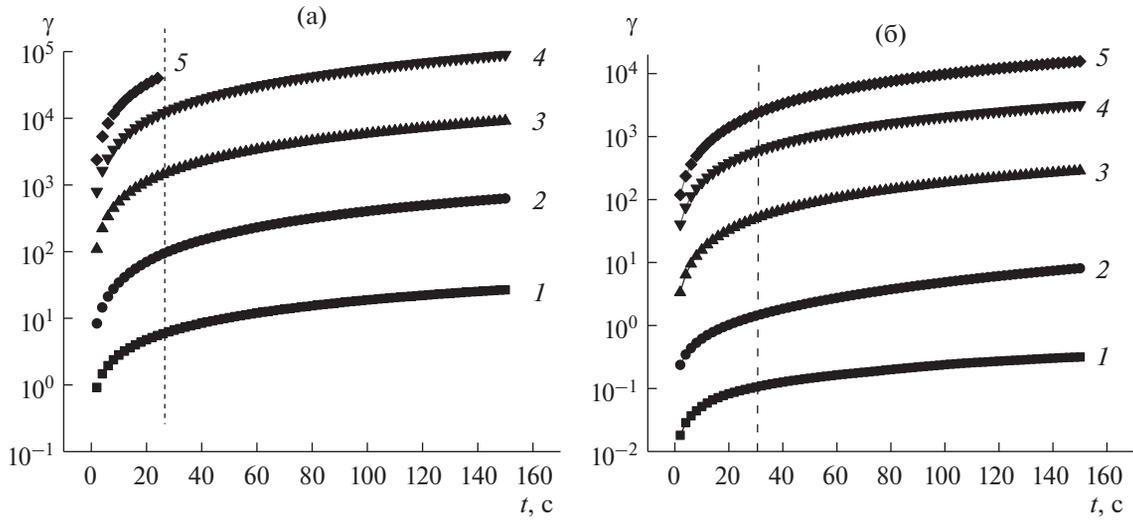


Рис. 4. Кинетика развития деформаций для 40%-ной (а) и 50%-ной (б) суспензий при значениях напряжения сдвига 1 (1), 10 (2), 100 (3), 500 (4) и 1000 Па (5).

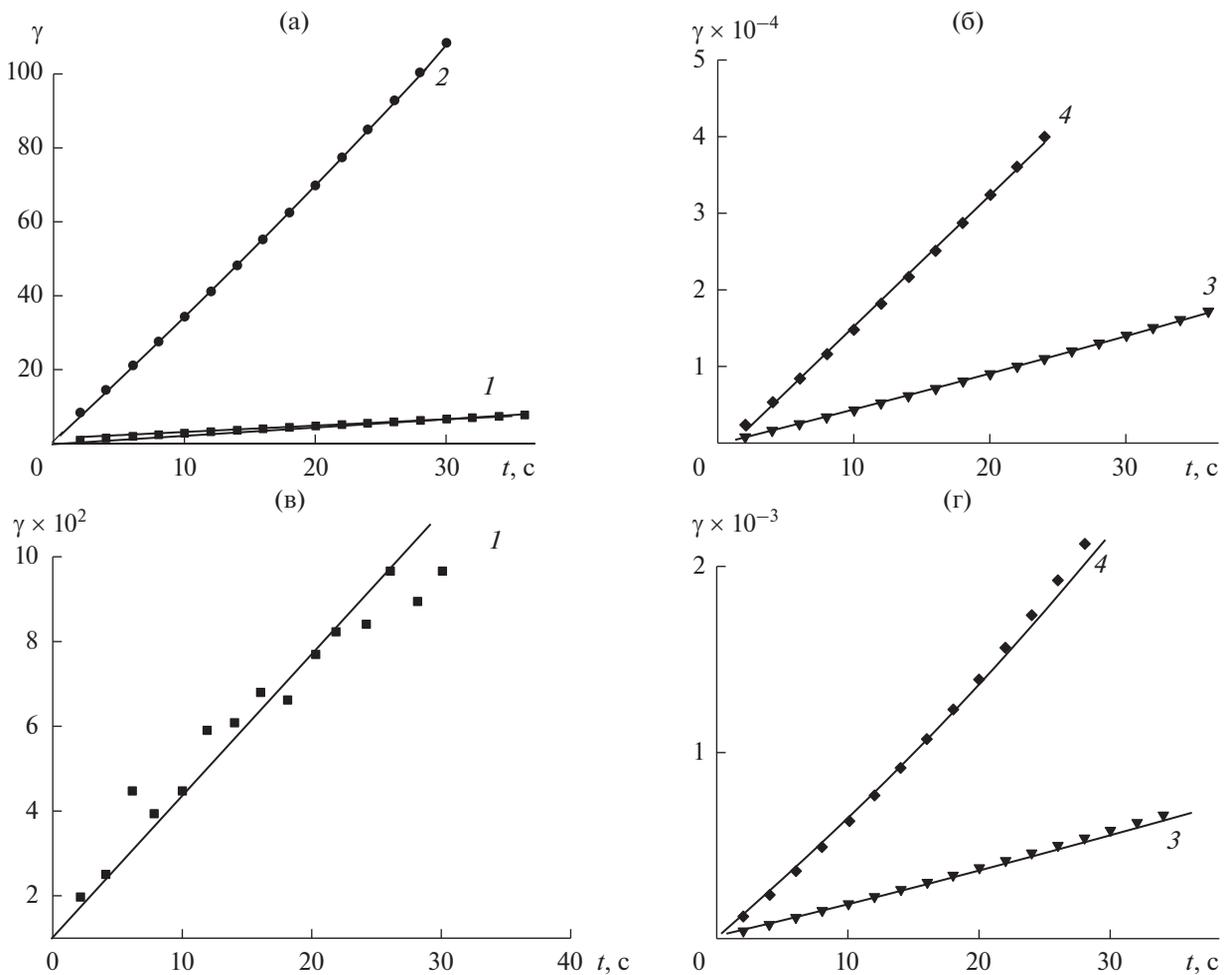
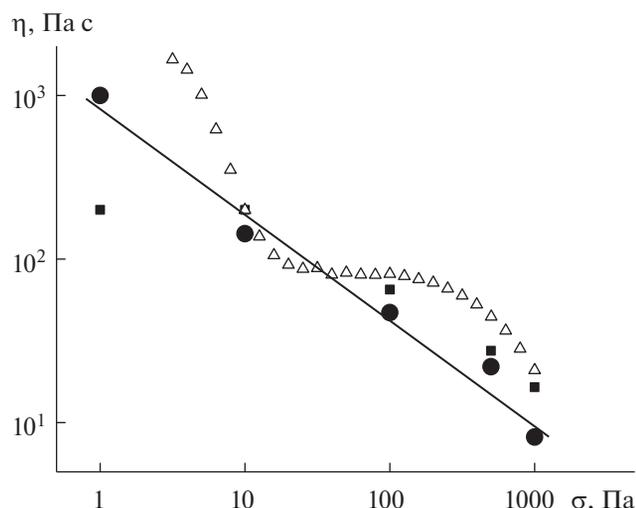


Рис. 5. Начальные участки развития деформаций для 40%-ной (а, б) и 50%-ной (в, г) суспензий при значениях напряжения сдвига 1 (1), 10 (2), 500 (3) и 1000 Па (4).



**Рис. 6.** Эффективная вязкость 50%-ной суспензии. Треугольниками показаны результаты измерений вязкости в режиме сканирования, а квадратами и кружками – значения вязкости в начальной области и в области установившегося течения соответственно.

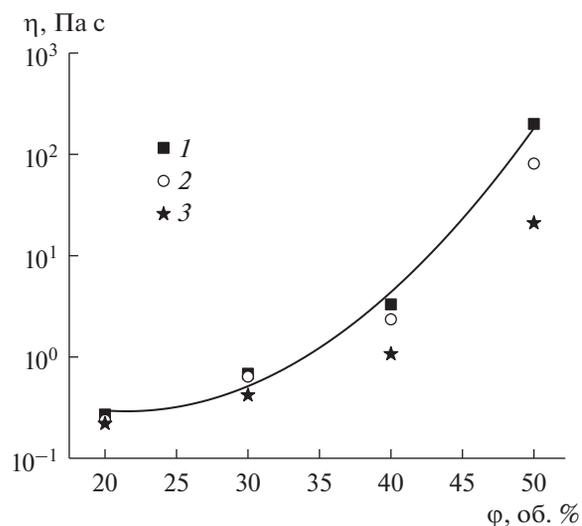
переходе от 1 к 10 Па) наблюдается непропорциональное напряжению изменение наклона кривых развития деформации, а, следовательно, и скорости сдвига, т.е. аномалия вязкости.

Значения вязкости для начальной и стационарной (основной) областей деформирования, найденные по экспериментальным данным рис. 4 и 5, представлены на рис. 6. На этом рисунке также показаны точки, полученные в сканирующем режиме измерения вязкости при ступенчатом изменении режима деформирования. Аппроксимирующая прямая отвечает результатам, относящимся к стационарным значениям вязкости при большой длительности измерения (заполненные кружки).

Представленные результаты показывают недоуверенность измерений вязкости в сканирующем режиме (треугольники). В то же время различие начальных и стационарных значений вязкости указывает на тиксотропный характер поведения концентрированных суспензий (зависимость эффективной вязкости от продолжительности деформирования), хотя и выраженный довольно слабо. Кривые течения для 40%-ной и 50%-ной суспензий подчиняются степенному закону.

На рис. 7 показана концентрационная зависимость вязкости изученных суспензий, причем значения эффективной вязкости приведены для различных значений напряжения сдвига.

Полученную зависимость  $\eta(\varphi)$  можно аппроксимировать классическим уравнением Муни, учитывающим существование некоторой характерной степени заполнения объема  $\varphi^*$ , т.е.



**Рис. 7.** Концентрационная зависимость вязкости суспензий при значениях напряжения сдвига 10 (1), 100 (2), 1000 Па (3).

$$\eta \propto \exp\left(\frac{2.5\varphi}{1 - \varphi/\varphi^*}\right).$$

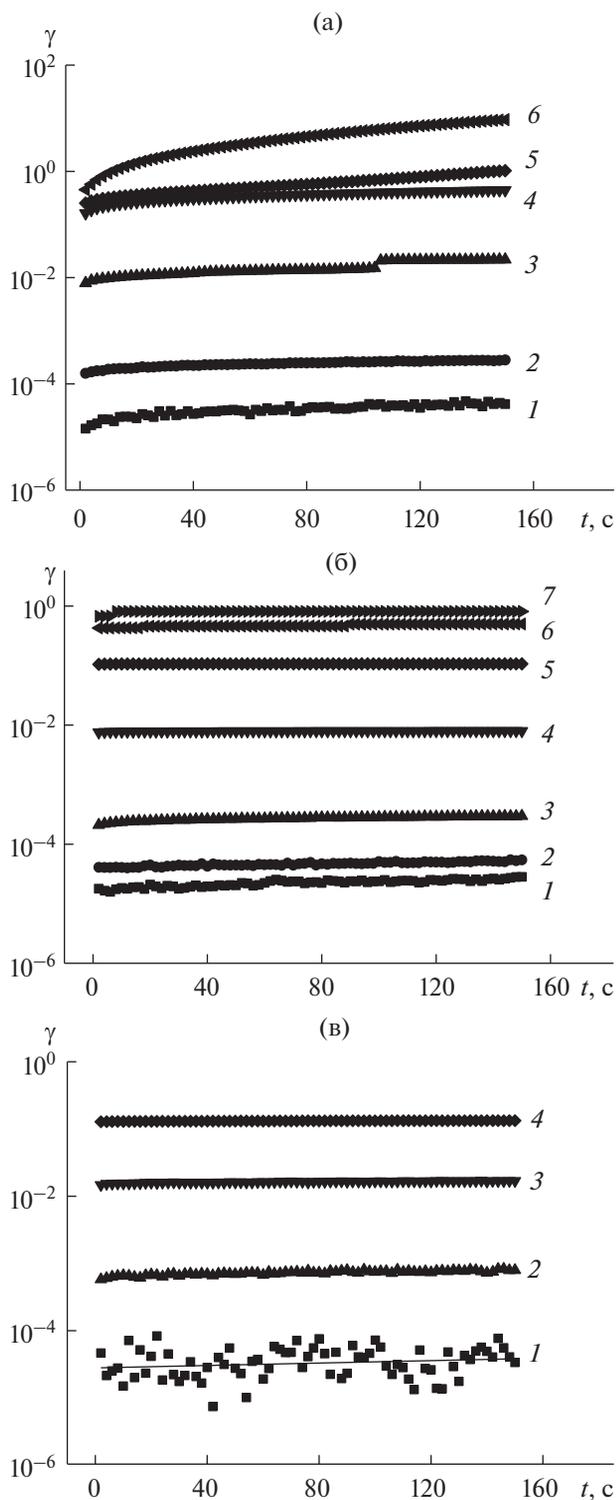
Тогда экспериментальные данные, аппроксимированные этим уравнением, дают значение  $\varphi^* \cong 0.55$ , т.е. при  $\varphi \rightarrow \varphi^*$  имеет место  $\eta \rightarrow \infty$ .

Таким образом, исследованные суспензии, в целом, ведут себя как неньютоновские жидкости с сильно выраженной аномалией вязкости при объемной концентрации твердой фазы, превышающей 30%. При этом в области концентраций 40–50% появляется слабо выраженная тиксотропия, но в исследованной области концентрацией ни предела текучести, ни заметной упругости суспензий не наблюдается.

Однако при концентрациях  $\varphi \geq 0.55$  следует ожидать изменения реологического поведения исследуемых смесей. Этой области высококонцентрированных суспензий посвящен следующий раздел.

#### *Суспензии с концентрацией дисперсной фазы выше 50% (высококонцентрированные суспензии)*

Действительно, ситуация изменяется радикальным образом при более высоких значениях концентрации дисперсной фазы, равных 55–65%. Как уже указывалось в экспериментальной части, верхняя граница этой области определяется тем, что при концентрации, равной примерно 70%, достигается предельное заполнение объема, и поэтому устойчивая суспензия не может существовать.



**Рис. 8.** Развитие деформации в высококонцентрированных суспензиях, содержащих 55 (а), 60 (б) и 65% (в) дисперсной фазы, при различных значениях напряжения сдвига. (а) 1 (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 300 (5), 500 Па (6); (б) 1 (1), 10 (2), 100 (3), 500 (4), 1000 (5), 3000 (6), 5000 Па (7); (в) 10 (1), 100 (2), 500 (3), 1000 Па (4).

На рис. 8 представлены экспериментальные данные о деформационных свойствах высококонцентрированных суспензий.

Прежде всего, следует подчеркнуть, что для высококонцентрированных суспензий отсутствует область вязкого течения. Лишь для 55%-ной суспензии при наиболее высоком напряжении можно увидеть незначительный рост деформации во времени. Во всех остальных случаях каждому приложенному напряжению отвечает свое постоянное значение деформации сдвига. Отсюда следует, что в области концентрации, близкой к 55%, происходит резкое замораживание трансляционной подвижности, которое следует рассматривать как механическое стеклование.

Результаты измерений реологических свойств высококонцентрированных суспензий также ограничены по значениям напряжения. При напряжениях, превышающих некоторое пороговое значение, в суспензии возникают разрывы сплошности. Вследствие этого деформации резко возрастают, и измерения становятся некорректными. При очень низких напряжениях, как показано на рис. 8 для 65%-ной суспензии при напряжении 1 Па, возникают инструментальные колебания, подобные рассмотренным в [16], хотя отклонения от среднего значения деформации невелики.

Таким образом, в пределах определенных выше концентрационных границ наблюдается явно выраженная пластичность, т.е. свое постоянное значение деформации для каждого заданного напряжения. Это – новый, ранее не обсуждавшийся тип реологического поведения высококонцентрированных суспензий, когда за точкой механического стеклования деформации не связаны со скольжением, а отвечают некоторому постоянному сдвигу, величина которого зависит от напряжения.

Вместе с тем при разгрузке, т.е. устранении внешнего воздействия, происходит частичное восстановление, как показано на рис. 9 и 10.

Различие между этими рисунками состоит в том, что для 55%-ной суспензии упругое восстановление происходит из области течения, а для более концентрированных суспензий – из области пластичности. Соответственно, если для 55%-ной суспензии, занимающей граничное положение между областями концентрированных и высококонцентрированных суспензий, упругость сравнительно невелика, то для высококонцентрированных суспензий она составляет порядка половины полной деформации.

Количественными характеристиками наблюдаемого поведения высококонцентрированных суспензий служат отношения напряжения к упругой  $\gamma_e$  и пластической деформации  $\gamma_{pl}$  (разности  $\gamma - \gamma_e$  между полной и упругой составляющими):

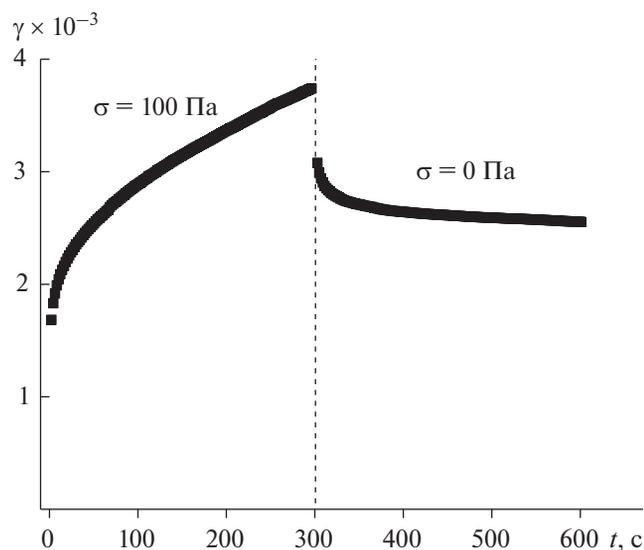
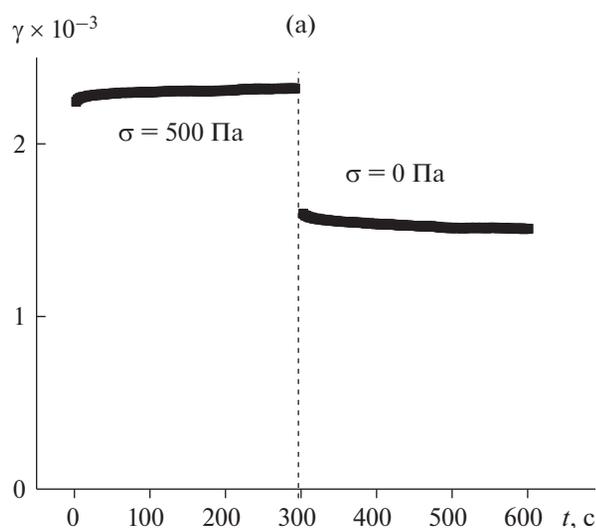


Рис. 9. Упругие деформации при течении 55%-ной суспензии.

$$G = \frac{\sigma}{\gamma_e} \quad \text{и} \quad P = \frac{\sigma}{\gamma - \gamma_e},$$

где  $G$  – модуль упругости и  $P$  – модуль пластичности (никоим образом не путать с модулем упругости!).

На рис. 11 показаны доли упругости в полной деформации  $\gamma_e/\gamma$  для 60%-ной и 65%-ной суспензий, а на рис. 12 – зависимости модулей упругости и пластичности от напряжения для этих суспензий.



Как видно на рис. 11, примерно по половине общей деформации являются упругой и пластической составляющими.

Представленные на рис. 12 данные свидетельствуют о весьма сильной нелинейности упруго-пластических свойств высококонцентрированных суспензий. При этом, как говорилось в методической части, данные рис. 12 дают лишь качественную оценку свойств среды.

Что касается вязкоупругих свойств высококонцентрированных суспензий, то при измерении частотных зависимостей комплексного модуля упругости возникает принципиальная трудность достижения линейной области механического поведения. Предел линейности для таких систем крайне низок, а измерения в нелинейной области не представляют особого интереса, поскольку не ясно, что отражают результаты таких измерений. Поэтому в данной работе мы ограничились только несколькими примерами результатов измерений частотных зависимостей компонент комплексного модуля упругости высококонцентрированных дисперсий при амплитуде деформации 0.001 (0.1%), поскольку при еще меньших ее значениях невозможно сколь-нибудь надежно измерить напряжения. На рис. 13 представлены полученные экспериментальные данные для 40%-ной дисперсии, типичные для изученных концентрированных систем.

В этом случае, как и для остальных суспензий при концентрации дисперсной фазы ниже 55%, во всем частотном диапазоне  $G'' > G'$ , что отвечает области течения. Тангенс угла наклона зависимости  $\lg G'$  от  $\lg \omega$  на рис. 13 равен 1, что, конечно, не соответствует вязкоупругой релаксации в полимерах. При переходе к высококонцентриро-

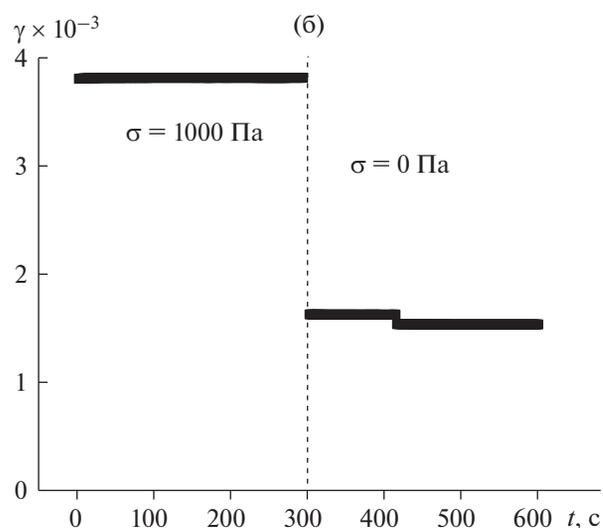


Рис. 10. Упругие деформации при течении 60%-ной (а) и 65%-ной (б) суспензий.

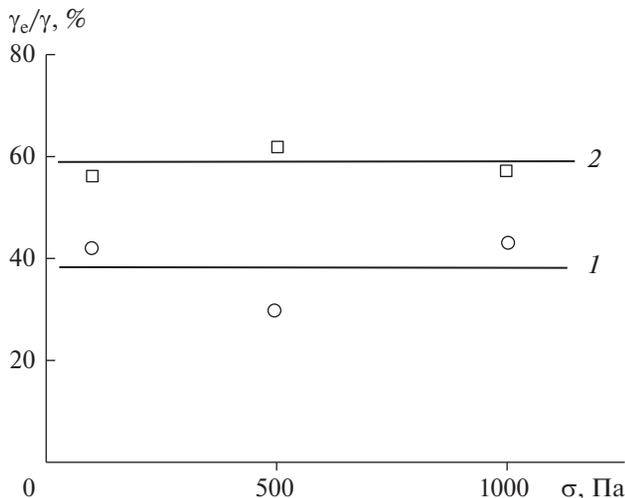


Рис. 11. Доля упругой составляющей в общей деформации 60%-ной (1) и 65%-ной (2) суспензий.

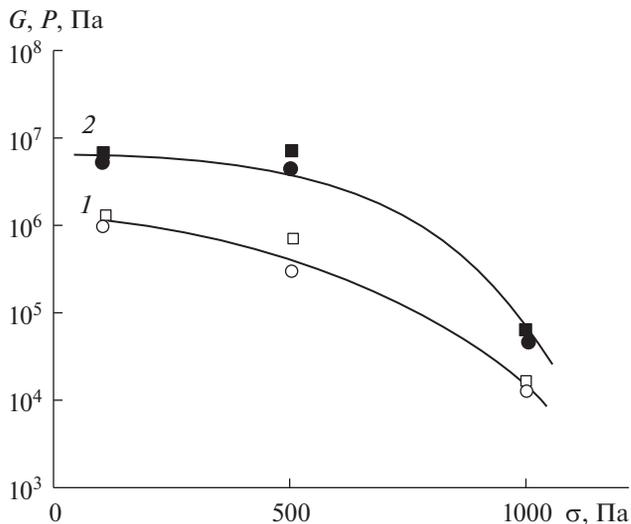


Рис. 12. Зависимости модулей упругости  $G$  (квадратные значки) и пластичности  $P$  (круглые значки) от напряжения сдвига для 60%-ной (1) и 65%-ной (2) суспензий.

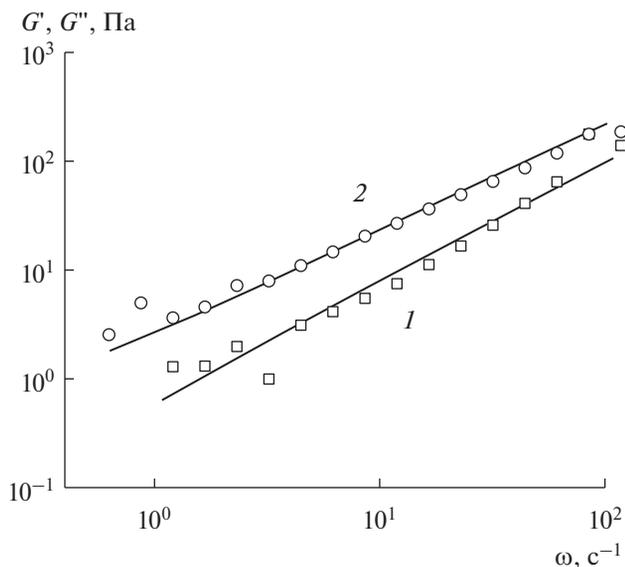


Рис. 13. Частотные зависимости модуля накопления  $G'$  (1) и модуля потерь  $G''$  (2) для 40%-ной суспензии.

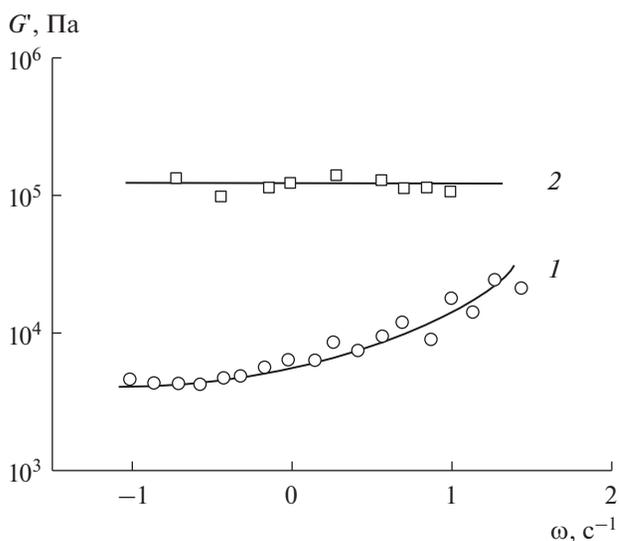


Рис. 14. Частотные зависимости модуля упругости для 60%-ной (1) и 65%-ной (2) суспензий.

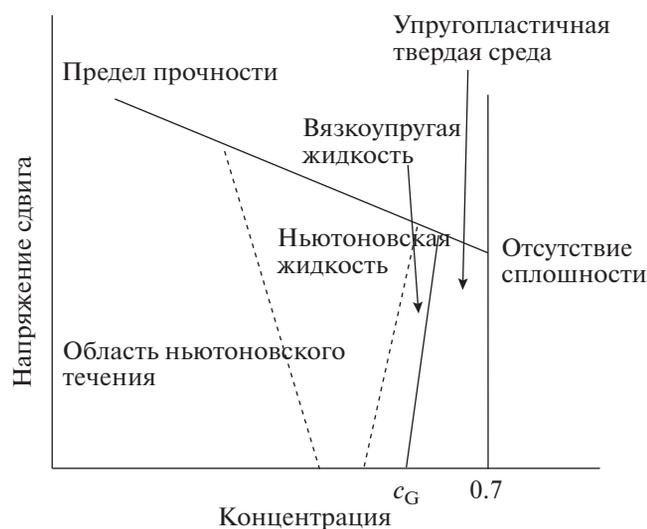
ваным суспензиям картина проявления релаксационных свойств кардинально изменяется (рис. 14).

Видно, что при 60%-ном содержании дисперсной фазы наблюдаются релаксационные явления, и лишь при предельном 65%-ном содержании дисперсной фазы суспензия при малых деформациях ведет себя как упругая среда.

Суммируя экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, можно предста-

вить реологическое поведение концентрированных суспензий так, как показано диаграммой на рис. 15.

На этой диаграмме видно, что область существования концентрированных суспензий ограничена по концентрации предельной степенью наполнения, а по напряжению — прочностью структуры, так что при превышении определенного напряжения суспензия разрушается.



**Рис. 15.** Диаграмма, иллюстрирующая реологические состояния концентрированных суспензий;  $c_G$  — концентрация, отвечающая механическому стеклованию суспензии.

Далее, существует критическая концентрация стеклования  $c_G$ , при превышении которой течение становится невозможным, но достигается область упругопластичного состояния. При  $c < c_G$  суспензия ведет себя как жидкость, причем лишь при достаточно низких концентрациях имеет место ньютоновское течение. При повышении концентрации и приближении к  $c_G$  наблюдается не-ньютоновское течение, но заметная упругость выражена лишь в относительно узкой области концентрации, показанной на диаграмме пунктиром.

Для технических применений типа порошкового литья и аддитивных технологий основной интерес представляет область упругопластичного состояния высококонцентрированных суспензий, в которых отсутствует течение, но реализуются необратимые (пластические) деформации. Однако при этом следует учитывать, что в таком материале всегда также создаются упругие (обратимые) деформации.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования в области низких концентраций дисперсных систем выполняли в соответствии с Государственным заданием ИНХС РАН.

Исследования в области упругопластичного состояния высококонцентрированных наполненных материалов выполняли в рамках гранта Российского научного фонда (проект 17-79-30108).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Russel W.R., Wagner N.J., Mewis J. // J. Rheol. 2013. V. 57. P. 1555.
2. Faroughi S.A., Huber C. // Rheol. Acta. 2015. V. 54. P. 85.
3. Mewis J. // Rheology / Ed. by Astarita G., Marrucci G., Nicolais L. New York: Plenum Press, 1980. P. 149.
4. Malkin A.Ya. // Adv. Polymer Sci. 1990. V. 96. P. 69.
5. Stickel J.J., Powell R.L. // Annu. Rev. Fluid. Mech. 2005. V. 37. P. 129.
6. Müller S., Llewellyn E.W., Mader H.M. // Proc. R. Soc. A. 2010. V. 466. P. 1201.
7. Mari R., Seto R., Morris J.F., Denn M.M. // J. Rheol. 2014. V. 58. P. 1693.
8. Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 3.
9. Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G., Ilyin S.O. // Rheol. Acta. 2017. V. 56. P. 177.
10. Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2064.
11. Donev A., Cisse I., Sachs D., Variano E.A., Stillinger F.H., Connelly R., Torquato S., Chaikin P.M. // Science. 2004. V. 303. P. 990.
12. Jerkins M., Schröter M., Swinney H.L., Senden T.J., Saadatfar M., Aste T. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 0183301.
13. Mallik S., Ekere N.N., Durairaj R., Marks A.E., Serman A. // Mater. Des. 2009. V. 30. P. 4502.
14. Oh J.W., Lee W.S., Park S.J. // Powder Technol. 2017. V. 311. P. 18.
15. Kukla C., Duretek I., Gonzalez-Gutierrez J., Holzer C. // Met. Powder Rep. 2017. V. 72. P. 39.
16. Скворцов И.Ю., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 244.