КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2020, том 82, № 4, с. 456–462

УДК 544.778.3

ПЕРЕХОД ОТ ТЕЧЕНИЯ К СРЫВУ ПРИ СДВИГОВОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 2020 г. А. В. Митюков[1, *], А. Я. Малкин[1], В. Г. Куличихин[1]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ant-mityukov@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.01.2020 г.
После доработки 02.03.2020 г.
Принята к публикации 06.03.2020 г.

Исследованы реологические свойств концентрированных суспензий, содержащих 55 и 60 об. % частиц алюминия. Эта область концентраций отвечает переходу от вязкоупругого к упругопластическому поведению суспензий. Кроме того, эта область наиболее благоприятна для реализации процесса порошкового литья металлов и керамики. Измерения проводили при различных напряжениях сдвига в ротационном приборе. В области низких напряжений наблюдали упругопластические деформации, а при повышении напряжений наступал срыв – нарушение адгезионного контакта между объемом суспензии и граничной твердой стенкой прибора. Разрушение адгезионного контакта происходило во времени, так что этот процесс характеризуется зависимостью времени жизни контакта (долговечностью) от напряжения. Эта зависимость носит экспоненциальный характер. Замена гладких рабочих поверхностей реометра на шероховатые приводит к некоторому возрастанию напряжений. Это отражает смену адгезионного срыва на образование разрывов в объеме суспензии у выступов шероховатых поверхностей. Наблюдаемое поведение концентрированных суспензий в указанной области составов представлено механической моделью, в которую введен новый элемент. Он представляет собой пару трения с переменной длиной (и соответственно с переменным усилием трения). При достижении порогового значения усилия, создающего движение по поверхности трения, наступает срыв.

DOI: 10.31857/S0023291220040084

ВВЕДЕНИЕ

Суспензии представляют собой один из наиболее популярных объектов исследования, что обусловлено, с одной стороны, огромным многообразием суспензий, а, с другой стороны, их большим значением с точки зрения различных технологических приложений и повседневного использования в быту. Центральной проблемой здесь, как и в любых других научных задачах, является установление соответствия между составом/структурой и свойствами материала. При этом важнейшим методом изучения суспензий остается реология, поскольку реологические свойства являются чувствительным отражением природы конкретных суспензий. Естественно, что реологии суспензий посвящено огромное количество оригинальных публикаций и систематических обзоров, из числа которых отметим прекрасные обзоры [1, 2], посвященные реологии неброуновских суспензий.

Заметим, что основные задачи реологии разбавленных суспензий (начиная с классической работы Эйнштейна, которая цитировалась бесчисленное количество раз) в настоящее время в достаточно полной мере поняты и решены. Однако при переходе к концентрированным суспензиям наблюдаются многие новые явления, которые требуют более глубокого изучения. Особенно это касается области предельно концентрированных суспензий, для которых характерны такие явления как вязкопластичность, дилатансия и динамическое стеклование [3–12].

В наших предшествующих публикациях [13, 14] были рассмотрены реологические свойства суспензий в широком диапазоне концентраций, исследованные при сдвиговом деформировании. Это позволило получить довольно полную картину реологических состояний и трансформаций реологических свойств в зависимости от содержания частиц твердой дисперсной фазы. При этом наблюдался переход от жидкости к вязкопластичной среде и, в итоге, к упругопластическому твердому телу, течение которого невозможно, но в котором могут реализовываться необратимые пластические деформации. Особый интерес представляла область концентраций, превышающих 57 об. %, в которой происходит этот переход. Концентрация,

равная примерно 55 об. %, наиболее интересна, поскольку она отвечает плотной упаковке частиц при статистическом (нерегулярном) заполнении ими объема, как это было установлено и теоретическими расчетами [15] и в эксперименте [16]. Очевидно, что в области концентраций, превышающих 57 об. %, сохраняется довольно значительный свободный объем, который позволяет осуществиться и течению, и пластическим деформациям.

Здесь следует остановиться на уточнении термина “пластичность”. В реологии коллоидных систем под вязкопластичностью понимается возможность течения при напряжениях, превосходящих предел текучести, т.е. под действием постоянного напряжения сдвига происходит неограниченное возрастание необратимых деформаций, В теории пластичности под пластическими деформациями также понимаются необратимые деформации, но это – не течение. Величина этих необратимых деформаций ограничена и зависит от уровня действующих напряжений, так что каждому напряжению отвечает своя величина необратимой деформации. В указанной области высоких концентраций как раз и происходит переход от течения к пластическим деформациям.

Между тем, важен еще один аспект, характерный для концентрированных суспензий. Это – переход от объемного течения к скольжению. Здесь существуют две возможности. Во-первых, это образование кластеров, которые перемещаются как единое целое, вследствие чего в объеме суспензии возникают разрывы и полосы скольжения, по которым происходит смещение крупных структурных элементов [17–21]. Во-вторых, это пристенное скольжение, при котором полностью нарушается адгезионный контакт суспензии с твердой граничной стенкой и течение отсутствует. Общие причины и закономерности скольжения многокомпонентных систем по твердой стенке рассмотрены в обзорах [22–24]. Возникают ли разрывы в объеме материала или же происходит его отрыв от стенки, зависит от соотношения адгезионной и когезионной прочности.

Однако обе эти ситуации представляют собой достижение критических условий неустойчивости, при которых стационарное (однородное) сдвиговое течение оказывается невозможным. Настоящая работа посвящена исследованию этого критического явления, причем, как показывают прямые наблюдения, в данном случае речь идет о переходе от течения к скольжению по твердой граничной стенке при возрастании напряжений и/или скорости сдвиговой деформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов были взяты суспензии алюминиевого порошка с его содержанием 55 и 60 об. % в низкомолекулярном полиэтиленгликоле (его молекулярная масса равна 400, а вязкость при 25°C составляет 0.11 Па с). Средний размер частиц алюминия – 24 мкм, плотность равна 2700 кг/м^3. Выбор концентраций диктовался тем, что, во-первых, при 55–50 об. % твердой фазы происходит переход от течения к области упругопластичности, а, во-вторых, эта концентрационная область представляется оптимальной для реализации технологического процесса порошкового литья металлов и керамики.

Суспензии готовили при комнатной температуре (25°C), постепенно добавляя порошок в жидкость при интенсивном перемешивании в течение 10 мин.

Все эксперименты проводили на ротационном реометре RS-600 (Thermo Haake) при 25 ± 1°C.

Использовали два варианта измерительного узла: пару параллельных плоских пластин с гладкой поверхностью радиусом R = 20 мм (нижняя пластина – стальная, а верхняя сменная пластина – из алюминия) и пару стальных пластин того же размера, но имеющих рифленую поверхность (зубцы в виде пирамид высотой 0.5 мм с квадратным основанием со стороной 1 мм). Расстояние между пластинами составляло 2 мм.

Эксперименты выполняли в условиях задания постоянного крутящего момента, что при пересчете в значения среднего напряжения сдвига позволяло проводить измерения в диапазоне от 1 до 7 кПа. Эксперимент состоял в измерении зависимости деформации от времени с определением того момента t^*, когда начинался резкий скачкообразный рост деформации. После этого рабочий узел разбирали, что позволяло визуально наблюдать отрыв образца от поверхности пластины. Отрыв образца от верхней пластины внутри рабочего узла показан на рис. 1. Темная граница между верхней пластиной и образцом, отличная от цвета последнего, – следствие образования некоторого зазора, который свидетельствует о произошедшем отрыве материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как хорошо известно, при аналитической обработке результатов реологических измерений важную роль играют граничные условия. Причем при анализе поля скоростей сдвига, как общее правило, принимают гипотезу прилипания, согласно которой скорость на твердой поверхности равна нулю. Только так можно рассчитать эффективную вязкость исследуемого образца. При ранее выполненных измерениях реологических свойств концентрированных суспензий [13, 14]

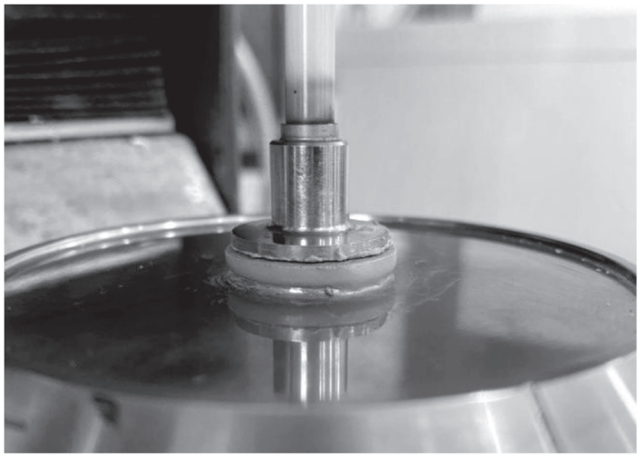

Рис. 1. Внешний вид 55%-ной суспензии, находящейся внутри измерительного узла (шероховатые поверхности), после наступления срыва.

скольжение по поверхности отсутствовало. Это подтверждается неизменностью во времени деформации, отвечающей заданному напряжению сдвига, и при разборе рабочего узда остатки образца имеются на обеих поверхностях.

Ситуация радикально изменяется при $t \geq t^*$. На рис. 2 показан внешний вид рабочих поверхностей пары пластин после разборки измерительного узла.

На этих фотографиях отчетливо видна разница в состоянии граничных поверхностей в режиме течения (а и б) и в режиме срыва (в) – когда нарушается адгезионный контакт и исследуемый образец скользит по твердой поверхности.

Соответствующие экспериментальные данные, представляющие зависимости деформаций от времени, представлены на рис. 3, где однозначно опрделяется момент наступления срыва. До момента срыва происходит нарастание упругопластических деформаций, а для 55%-ной суспензии, возможно, и вязкого течения.

Обнаруженный срыв и характер его зависимости от напряжения сдвига оказался одинаковым при использовании как гладких, так и шероховатых поверхностей. Это указывает на близость адгезионной и когезионной прочности материала, однако все же напряжения, при которых наблюдается срыв при использовании шероховатых поверхностей выше (т.е. адгезионная прочность меньше когезионной, что и приводит к срыву по поверхности, а не образованию разрывов в объеме образца). Замена же гладкой поверхности на шероховатую приводит к тому, что разрыв происходит как срез материала у вершин неровностей.

Основным полученным результатом является существование зависимости времени до срыва от напряжения сдвига, что характеризует долговечность (т.е. время “жизни”) адгезионных контактов. Соответствующие зависимости представлены на рис. 4 в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах.

Согласно рис. 4б зависимости $t^*(\sigma)$ описываются экспоненциальной функцией

$$t^* \propto e^{-\sigma/\alpha},$$

где значение константы a составляет 1.1–1.2 Па.

Наблюдаемая экспоненциальная зависимость долговечности от напряжения типична для самых различных физических явлений [25].

Форма зависимости $t^*(\sigma)$ сохраняется при замене гладкой граничной поверхности на шероховатую, при этом несколько изменяется величина предэкспоненциального множителя. При этом следует заметить, что такая зависимость имеет место как для адгезионного разрушения (на гладких поверхностях), так и для когезионного разры-

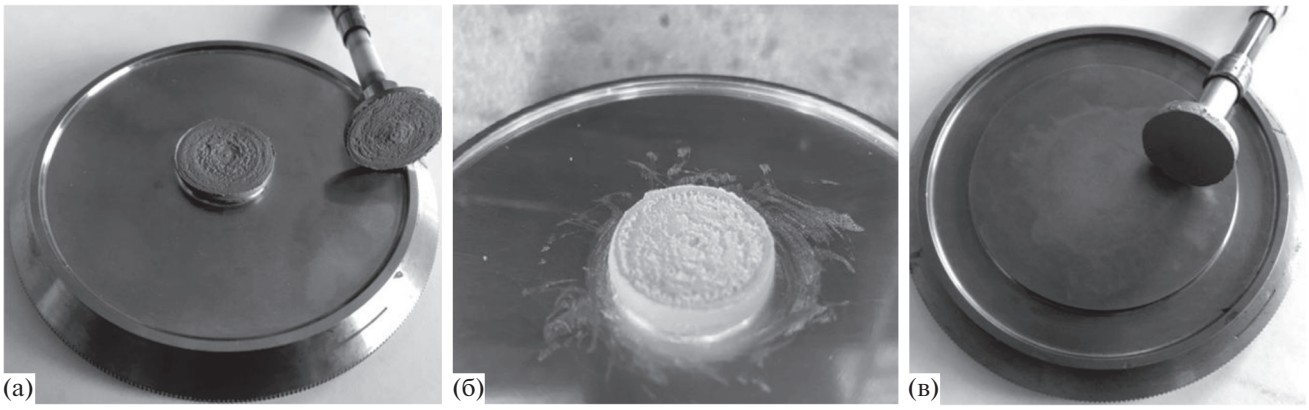

Рис. 2. Внешний вид рабочего узла после эксперимента с 55%-ной суспензией при использовании пластин с шероховатыми (а) и гладкими (б) поверхностями в режиме течения в сравнении с состоянием поверхностей после деформации 60%-ной суспензии в режиме срыва при $t > t^*$ (в).

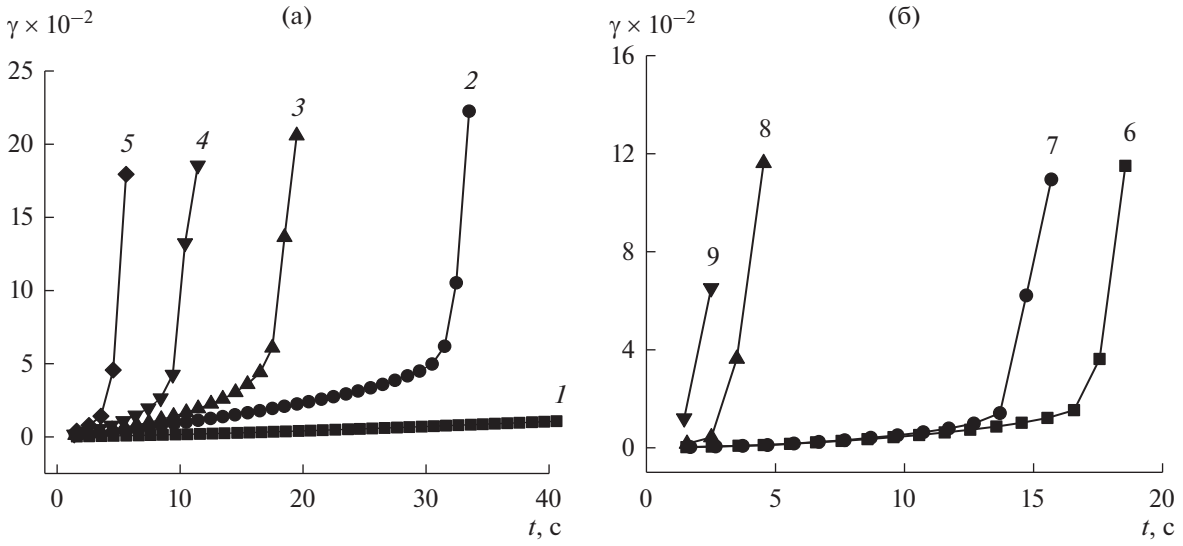

Рис. 3. Развитие деформаций во времени для 55%-ной (а) и 60%-ной (б) суспензий при проведении измерений с использованием гладких граничных поверхностей при различном сдвиговом напряжении: 500 (*1*), 1000 (*2*), 1500 (*3*), 2000 (*4*), 3000 (*5*), 4000 (*6*), 4500 (*7*), 5000 (*8*), 7000 Па (*9*).

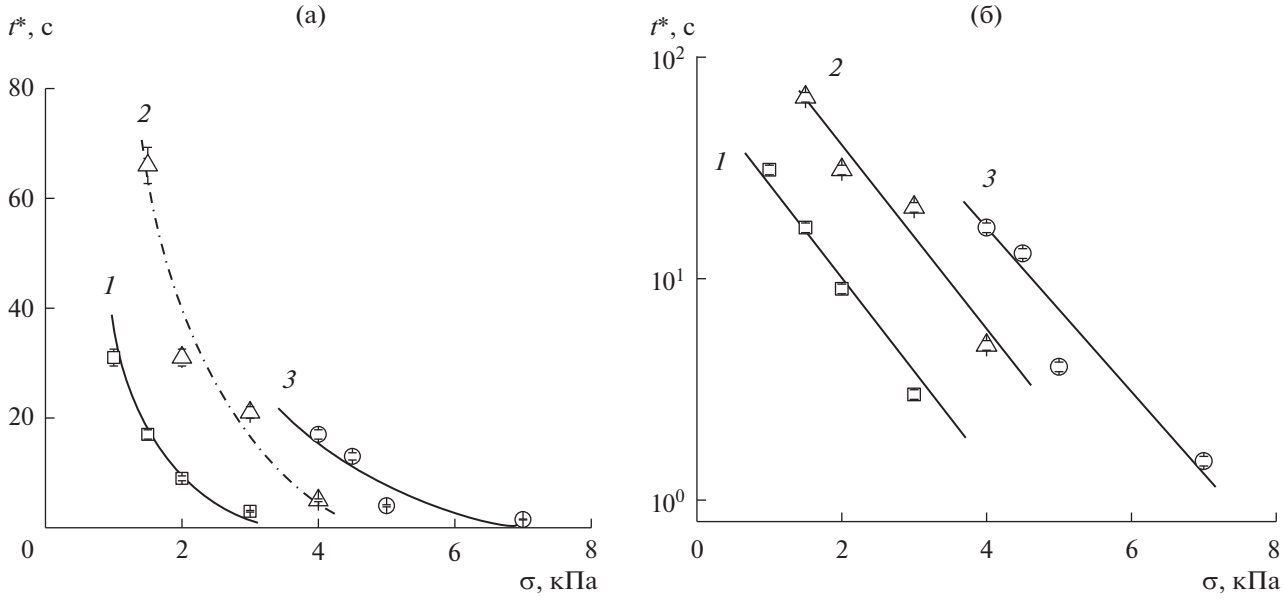

Рис. 4. Зависимости долговечности адгезионных контактов 55%-ной и 60%-ной суспензий от сдвигового напряжения, представленные в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах. Тип поверхности измерительного узла реометра и концентрация исследуемой суспензии: гладкая поверхность, 55% (*1*), шероховатая, 55% (*2*), гладкая, 60% (*3*).

ва образца (при использовании шероховатых поверхностей).

Зависимость критической (пороговой) деформации γ^*, при которой нарушается адгезионный контакт и происходит переход от течения к пристенному стольжению, от напряжения сдвига подчиняется зависимости, аналогичной зависимости $t^*(\sigma)$. Это видно на рис. 5.

Здесь, как и на рис. 4, хорошо виден переход от устойчивого сдвигового течения к срыву потока при напряжении около 3 кПа для 55%-ной суспензии и 7 кПа для суспензии с концентрацией 60%. При этом критические (пороговые) деформации, при которых происходит срыв, так же как и долговечность адгезионных связей, зависят от напряжения сдвига экспоненциально.

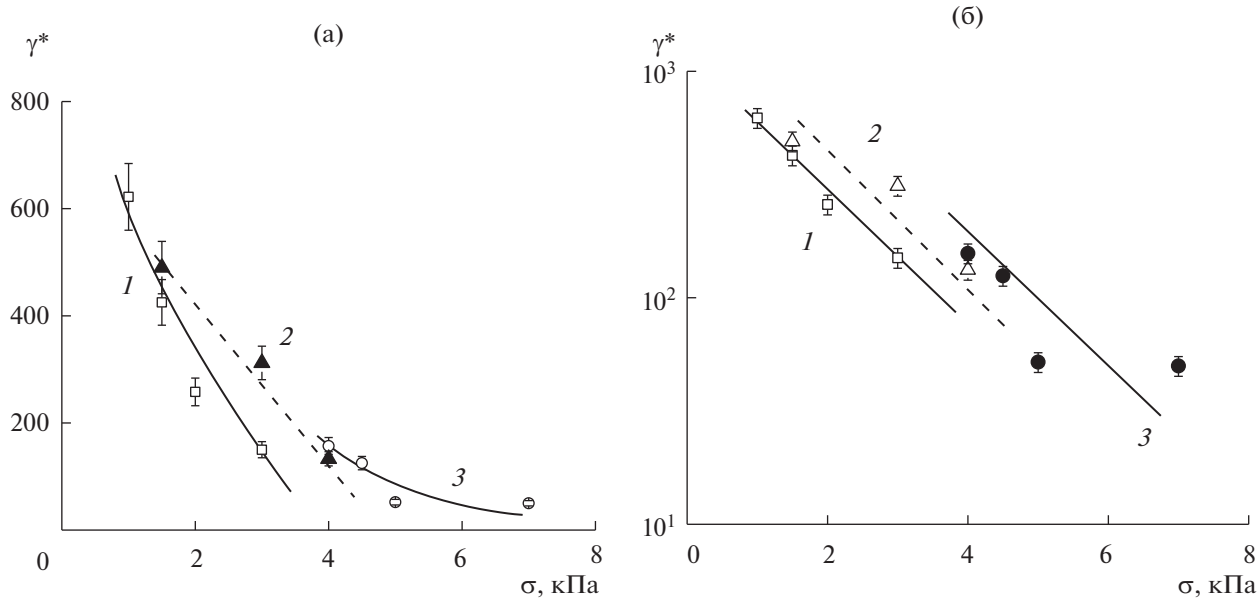

Рис. 5. Зависимости пороговой деформации, при которой происходит переход от течения к пристенному скольжению, от напряжения сдвига в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах. Тип поверхности измерительного узла реометра и исследуемая концентрация суспензии: гладкая поверхность, 55% (*1*), шероховатая, 55% (*2*), гладкая, 60% (*3*).

Переход от течения к срыву также проявляется при исследовании реологических свойств суспензии в режиме периодических колебаний (рис. 6). При относительно малых амплитудных значениях напряжения устойчивое деформирование при постоянном значении модуля упругости G' продолжается неограниченно долго. Но при больших значениях амплитуды напряжения (при переходе в нелинейную область механического поведения суспензий) модуль упругости спустя короткое время начинает резко падать, т.е. в действительности результаты измерений в области падающих значений модуля отражают не истинные его значения, которые должны бы характеризовать объемные свойства объекта, а эффект срыва.

В настоящей работе рассмотрена наиболее интересная концентрационная область суспензий, соответствующая переходу от жидкости к твердому телу, причем к традиционным измерениям добавлено изучение эффекта перехода к скольжению. Суммировав данные, полученные в предыдущих работах [13, 14] и описанные выше новые результаты, можно попытаться построить обобщенную модель, которая бы учитывала явления, характерные для концентрированных суспензий, а именно – существование упругопластической области и переход к скольжению.

Сложилась традиция иллюстрировать особенности реологического поведения простыми механическими схемами (например, классическими моделями Максвелла, Кельвина–Фойхта, Бургерса и их различными комбинациями [26]). Рассматриваемый случай не описывается известными моделями, так что для его понимания предложена новая модель, показанная на рис. 7.

Это – сочетание модели Максвелла (элементы *A* и *B*) с новым вариантом модели переменного трения (элемент *C*). В случае низко- и умеренно концентрированных суспензий основную роль игра-

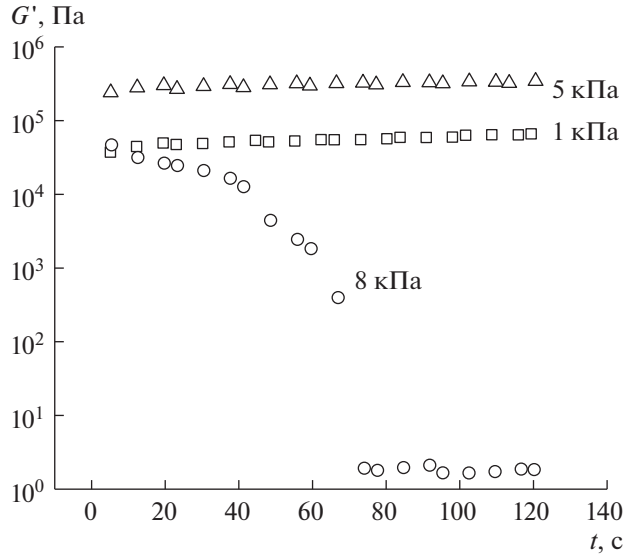

Рис. 6. Эволюция модуля упругости во времени, которая при больших амплитудных значениях напряжения сдвига (8 кПа) и частоте 1 Гц отражает эффект срыва.

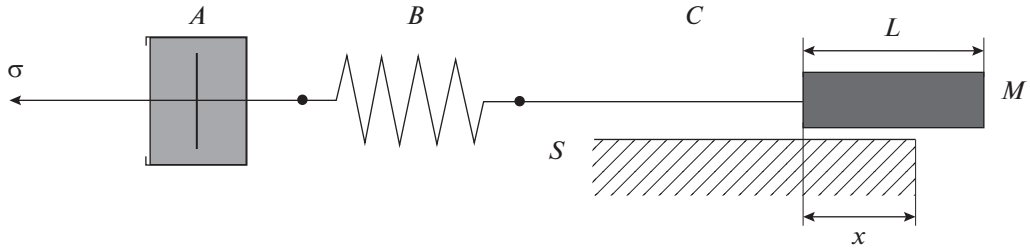

Рис. 7. Модель упругопластичного тела с переменным трением.

ет вязкость и ее концентрационная зависимость (элемент *A*). По мере возрастания концентрации в игру вступает упругость (элемент *B*). Вязкость становится столь большой, что этот элемент "замораживается", т.е. достигается область динамического стеклования. Наиболее интересно поведение элемента *C*, который представляет собой ползунок *M*, перемещающийся по твердой поверхности *S* с коэффициентом трения χ. Эта схема представляет собой обобщение известной модели вязкопластичности. При повышении напряжения пружина растягивается (причем зависимость деформации от напряжения может быть нелинейной). При этом лишь часть основания ползунка контактирует с твердой поверхностью (на отрезке длиной x). Напряжение, которое обеспечивает перемещение ползунка, равно $\sigma = \chi x$. Последнее соотношение отвечает условию равновесия. Полная деформация в равновесном состоянии складывается из упругой и необратимой пластической составляющих. В переходной области концентраций некоторая возможность течения может сохраняться. По мере увеличения усилия растяжения все большая часть ползунка контактирует с поверхностью вплоть до достижения силы трения $\sigma = \chi L$. Последнее условие отвечает максимально возможной пластической деформации. При превышении этого порога, т.е. при $\sigma > \chi L$, ползунок *M* неограниченно скользит по твердой поверхности, и это означает, что порог $\sigma = \chi L$ отвечает условию срыва, который был предметом исследования в настоящей работе. Таким образом, при $\eta \to \infty$ реализуется упругопластическое состояние концентрированной суспензии, отвечающее наиболее плотной упаковке частиц дисперсной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование реологических свойств концентрированных суспензий с содержанием твердой фазы 55 и 60 об. % в области высоких напряжений позволило наблюдать режим срыва – нарушения адгезионного контакта сплошной деформируемой среды с твердой стенкой. Напряжения, при которых происходит срыв, возрастают с увеличением концентрации. Разрушение адгезионного контакта происходит во времени, и долговечность является экспоненциальной функцией напряжения сдвига. Выбранная область концентрации отвечает переходу от жидкости к твердому телу, и материал при этом характеризуется упругопластическим состоянием. Предложена механическая модель, представляющая это состояние и переход от объемного деформирования среды к срыву.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнялась в рамках гранта Российского научного фонда № 17-79-30108.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guazzelli É., Pouliquen O.* // J. Fluid Mech. 2018. V. 852. P. 1.
2. *Tanner R.I.* // J. Rheol. 2019. V. 63. P. 705.
3. *Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G., Ilyin S.* // Rheol. Acta. 2017. V. 56. P. 177.
4. *Wagner N.J., Brady J.F.* // Phys. Today. 2009. V. 62. № 10. P. 27.
5. *Cwalina C.D., Wagner N.J.* // J. Rheol. 2014. V. 58. P. 949.
6. *Seto R., Mari R., Morris J.F., Denn M.M.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. 218301.
7. *Mutch K.J., Laurati1 M., Amann C.P., Fuchs M., Egelhaaf S.U.* // Eur. Phys. J. Special Topics. 2013. V. 222. P. 2803.
8. *Brown E., Jaeger H.M.* // Rep. Prog. Phys. 2014. V. 77. 046602.
9. *Denn M.M., Morris J.F.* // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2014. V. 5 P. 203.
10. *Малкин А.Я., Куличихин В.Г.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 1.
11. *Hsiao L.C., Jamali S., Glynos E., Green P.F., Larson R.G., Solomon M.J.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. P. 158001.
12. *Singh A., Mari R., Denn M.M., Morris J.F.* // J. Rheol. 2018. V. 62. P. 457.
13. *Малкин А.Я., Митюков А.В., Котомин С.В., Куличихин В.Г.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 590.

14. *Malkin A.Ya., Mityukov A.V., Kotomin S.V., Shabeko A.A., Kulichikhin V.G.* // J. Rheol. 2020. V. 64. (в печати).
15. *Jerkins M., Schröter M., Swinney H.L., Tim J. Senden T.J., Saadatfar M., Aste T.* // Phys. Rev Lett. 2008. V. 101. P. 018301.
16. *Brown E., Jaeger H.M.* // Phys Rev Lett. 2009. V. 103. P. 086001.
17. *Monsenti A., Peña A.A., Pasquali P.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 058303.
18. *Møller C.F., Rodts S., Michels M.A.J., Bonn D.* // Phys. Rev. E. 2008. V. 77. P. 041507.
19. *Miller J.* // Phys. Today. 2010. V. 63. № 7. P. 18.
20. *Kawabata H., Nishiura D., Sakaguchi H., Tatsumi Y.* // Rheol. Acta. 2013. V. 52. P. 1.
21. *de Cagny H., Fall A., Denn M., Bonn D.* // J. Rheol. 2015. V. 59. P. 957.
22. *Cloitre M., Bonnecaze R.T.* // Rheol. Acta. 2017. V. 56. P. 283.
23. *Malkin A.Ya., Patlazhan S.A.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 257. P. 42.
24. *He J., Lee S.S., Kalyon D.M.* // J. Rheol. 2019. V. 63. P. 19.
25. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И.* Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974
26. *Malkin A.Ya., Isayev A.* Rheology: Concepts, Methods, and Applications. 3-rd Edition. Toronto: ChemTec Publ., 2017.