

УДК 655.3

О.А. Гуцол, ст. преподаватель

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», пр.

Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина

E-mail: Gutsol_Olga@ukr.net

А.К. Дорош, профессор, д-р хим. наук

Черкасский государственный технологический университет

бульвар Шевченко, 460, г. Черкассы, 18006, Украина

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ КРИВЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Предлагается новый метод обработки и моделирования реологических кривых для реальных текучих систем, который позволит получать значимые и технологически важные характеристики исследуемых систем, как макро-, так и микрореологические.

Ключевые слова: *реологические свойства, структурированные системы, механические и математические модели течения.*

Введение. Реология, как наука о деформациях и текучести вещества, рассматривает процессы, связанные с необратимыми остаточными деформациями и течением разнообразных вязких и пластических материалов (неньютоновских жидкостей, дисперсных систем и др.), а также явления релаксации напряжений, упругости последствия и т.д. Реологические проблемы возникают как в самых разнообразных производственных технологических процессах, связанных с различными материалами (металлами, композиционными материалами, полимерными системами, нефтепродуктами, строительными материалами, красками, пищевыми продуктами и т.п.), так и в биосистемах (течение биологических жидкостей – крови, синовиальной и плевральной жидкости; деформации различных тканей – мышц, кровеносных сосудов и т.п.).

В истории реологии – основной закон вязкого течения Ньютона, уравнение движения несжимаемой жидкости Навье-Стокса, закон Гука о сопротивлении упругого тела и др. Одной из задач реологии является определение зависимости скорости деформации от напряжения сдвига, и изучение этой проблемы привело к созданию множества механических моделей, в которых каждое основное свойство среды моделируется подходящим элементом: упругость – пружиной (упругое тело Гука), вязкость – поршнем в цилиндре (вязкая жидкость Ньютона), пластичность – элементом с сухим трением (жесткопластическое тело Сен-Венана). Соединение этих элементов тем или иным образом (модель Фойгта, состоящая из параллельно соединённых пружины и поршня в цилиндре, заполненном вязкой жидкостью; модель Максвелла с последовательным соединением пружины и поршня в цилиндре; модель Кельвина – последовательное соединение элементов Гука и Фойгта; модель Бингама – параллельное соединение жидкостного элемента (поршень в цилиндре) и тела Сен-Венана; модели Шведова, Шоффилда и Скотт-Блера и другие) позволяет получить систему для испытаний и определения соответствующих математических соотношений. Математические модели при этом представляют собой дифференциальные или интегральные уравнения, содержащие различные комбинации упругих и вязких характеристик. Как отмечено в [1], можно считать аксиомой реологии положение о том, что любой реальный материал обладает всеми реологическими свойствами, выраженными в разной степени.

Примером применения методов модельного анализа может служить описание с помощью сочетания простых реологических моделей течения твердообразных структурированных дисперсных систем при возрастающей скорости деформации [2]. Течение таких систем рассматривается как последовательное сочетание ряда областей равновесного состояния дисперсной системы в условиях сдвиговой деформации с возрастающей скоростью (или возрастающим напряжением сдвига).

Первая область описывает поведение системы в условиях весьма малой скорости деформации ($\dot{\epsilon} \rightarrow 0$) и характеризуется проявлением энтропийной эластичности (по Щукину и Ребиндеру). Причем в этой области обнаруживается накопление и рассасывание напряжений, их релаксация.

Вторая область описывает проявление шведовской ползучести при весьма малом разрушении структуры и характеризуется наибольшим значением вязкости η_0^* и напряжения сдвига P_{Schw}^* , соответствующего пределу шведовской ползучести.

Третья область описывает переход к так называемой бингамовской области с характерным для нее разрушением структуры. Эта область определяется наибольшим значением бингамовской вязкости η_B и напряжения сдвига P_B^* .

Четвертая область – собственно бингамовская область, которая по мере увеличения скорости деформации $\dot{\epsilon}$ завершается переходом в область, определяемую наименьшим значением ньютоновской вязкости η_m при предельном разрушении структурных связей.

В соответствии с таким разделением течения структурированной дисперсной системы на ряд областей можно представить основную часть полной реологической кривой (включая бингамовскую область) в виде достаточно сложной модели (рисунок 1), элементы которой включаются в работу по мере роста скорости деформации $\dot{\epsilon}$ или напряжения сдвига P .

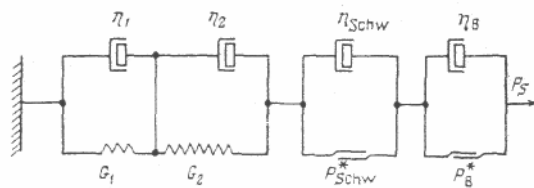


Рисунок 1 – Схема реологической модели основной части полной реологической кривой течения твердообразной структурированной дисперсной среды

Однако описание реологических свойств реальных дисперсных структур на основе анализа моделей возможно лишь приблизительно и затруднено количеством сложных составных частей. Поэтому модельный анализ наиболее целесообразно применять преимущественно в тех случаях, когда система может быть аппроксимирована достаточно простым сочетанием основных типов идеальных моделей в условиях относительно малого диапазона изменения скоростей деформаций и напряжений.

К тому же методы описания реологических свойств дисперсных систем на основе анализа математических моделей и их сочетания носят в известной степени формальный характер, поскольку не вскрывают физико-химические закономерности взаимодействия дисперсных фаз между собой и с дисперсионной средой.

В общем случае математическая модель реологической системы должна включать параметры и зависимости, характеризующие молекулярно-кинетические, структурные свойства исследуемой среды. В изучении явлений, сопровождающих деформацию и течение, необходимо сочетание модельного анализа и микрореологического подхода, который позволит установить закономерности взаимодействия отдельных дисперсных фаз или агрегатов (ассоциатов) из них между собой и с дисперсионной средой.

Теории течения упруго-вязких ньютоновских систем разрабатывались Я.И. Френкелем, Г. Эйрингом, теории течения аномальных неньютоновских жидкообразных и твердообразных систем на основе молекулярно-кинетических представлений развиты в работах Т. Ри и Г. Эйринга, Г.М. Бартенева и Н.В. Ермиловой, Н.В. Михайлова и А.М. Лихтгейма. Над усовершенствованием формулы, определяющей эффективную вязкость, работали П.Ф. Овчинников, Н.В. Михайлов, П.А. Ребиндер (полученные соотношения позволяли вычислить и размеры кинетических единиц течения). Теория Денни-Бродки представляет собой теорию течения структурированных дисперсных систем, учитывающую эффект тиксотропного восстановления связей между частицами: процесс течения полностью определяется соотношением между числом разрушаемых и восстанавливаемых связей между частицами. Ограничивает применение теории наличие ряда эмпирических коэффициентов, которые нельзя оценить теоретически, и невозможность учесть разницу в прочности связей. Теория А.И. Леонова основана на учете изменения спектра времен релаксации дисперсной системы в зависимости от ее вязкости, определяемой, в свою очередь, скоростью деформации.

Перечисленные теории позволяют описать изменение вязкости при определенных условиях, но не отражают в полной мере механизм разрушения структуры тела. Ни одна из существующих теорий не позволяет описать механизм течения структурированных (дисперсных) систем во всем возможном диапазоне изменения их реологических свойств в зависимости от скорости деформации.

Но именно наличие полной реологической кривой течения позволит использовать ее при выборе оптимальных параметров различных технологических процессов. Построить реологическую кривую для заданного материала по наименьшему числу механических характеристик позволяет физически обоснованная математическая модель. При отсутствии универсального реологического уравнения важной является возможность правильно определить необходимую характеристику вещества при заданных условиях или спрогнозировать поведение материала на основе выбора адекватной для этих условий модели. Разработанный и изложенный в [3,4] метод позволяет получить некоторые адекватные количественные оценки реологических свойств ряда веществ, анализ которых позволит сделать по отношению к ним качественную оценку.

Постановка задачи. Исторически существование ньютоновских жидкостей (для которых кривые течения $\dot{\epsilon} - P$ и вязкости $\eta - P$ есть прямые) считалось аксиомой. Но оказалось, что уже первые попытки раскрыть поведение вязкости η и $\dot{\epsilon}$ в области малых напряжений привело к установлению зависимости $\dot{\epsilon} - P$ для полярных жидкостей в S-образной форме, аналогичной структурированным жидкостям [5]. При этом обычно измеряемая вязкость полярных жидкостей есть вязкость предельно разрушенной структуры.

Процесс течения всегда осуществляется по крайней мере тремя ступенями. При весьма малых напряжениях происходит перестройка в молекулярном строении дисперсионной среды структуры. Это первая ступень, которую из-за несовершенства измерительных приборов редко удастся заметить. С повышением напряжения происходит перестройка в структурированных оболочках. Здесь, естественно, для начала течения структурированных оболочек уже необходимо большее напряжение потому, что размер оболочки велик в сравнении с размером молекул. Это вторая ступень. С дальнейшим ростом напряжения происходит перестройка в самой структуре. Образуются так называемые кинетические единицы течения, большие, видимо, по размеру, чем оболочки. Это третья ступень, которая обычно и наблюдается. Возможность обнаружить все ступени разрушения структуры в процессе течения определяется разрешающей способностью измерительного прибора.

Пределы текучести, упругости служат мерой упругих свойств связей, проявляющихся в структуре. Так, для молекулярного течения предел текучести должен быть весьма мал, так как упругие свойства связей, препятствующих молекулярному течению, очень малы. Вследствие этого предел текучести для структурированных жидкостей также мал. При весьма большом наполнении дисперсионной фазой коагуляционная структура обладает уже заметными упругими свойствами. Поэтому для начала течения необходимо преодолеть упругость связей как всей структуры в целом, так и структурированных оболочек. Если между упругими свойствами всей структуры и оболочками имеется заметная разница, то окажется два предела текучести. Если же упругие свойства оболочек весьма малы, а всей структуры велики, то на кривой течения будет один предел текучести.

Теории вязкого течения Френкеля и Эйринга основаны на активационном механизме: в уравнении для расчета эффективной вязкости в показателе экспоненты содержится значение энергии активации; параметры, характеризующие структуру, включены в предэкспоненциальный множитель. В условиях сдвиговых деформаций течение среды рассматривается как процесс смещения элементарных слоев с перемещением частиц главным образом в этом тонком слое в направлении сдвига. Среда представляется множеством групп кинетических единиц течения, объединяющих частицы одинакового размера с одинаковым периодом релаксации. Предполагается, что структура системы не меняется в процессе течения, а потому параметры системы (в том числе период релаксации) приняты постоянными. В [2] отмечено, что принятые допущения ограничивают область применимости теории течения неньютоновских сред Ри и Эйринга вязкими жидкостями, в которых механизм нелинейности не связан с разрушением структуры, и предложенный механизм течения может быть применен для структурированных систем только в области линейной зависимости $\dot{\epsilon} - P$, т.е. в зоне наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры η_0 и в зоне наименьшей вязкости предельно разрушенной структуры η_m .

Но представляется совершенно естественным предположение о справедливости такой модели на любом интервале, где зависимость $\dot{\epsilon} - P$ является линейной, а не только в областях максимальной и минимальной вязкости. Каждая такая область (интервал) будет характеризоваться своей энергией активации, своим размером частиц (преобладающих при данных условиях), своим временем «оседлой» жизни, средним расстоянием между частицами и т.п. В таком случае задача состоит в аппроксимации нелинейной в общем случае зависимости набором линейных функций. Представленный в [3,4] метод получения интервалов, где функция ведет себя почти линейно, и соответствующих линейных зависимостей, основан на проверке того, не отклоняются ли точки исследуемой функции от предлагаемой прямой на величину большую, чем это допускается погрешностью измерений; если для очередной точки это отклонение больше, с нее начинается построение следующего прямолинейного участка. Оценка такой модели по критерию Фишера позволяет сделать вывод об ее адекватности [4].

Применение предлагаемой методики в процессе обработки экспериментальных данных. Вязкость текучей системы описывается зависимостью:

$$\eta = A \times \exp\left(\frac{G}{RT}\right),$$

где A – коэффициент, зависящий от структурных параметров и сохраняющий фиксированное значение на каждом из выделенных интервалов линейной зависимости; G – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

По данным [6] исследовалась зависимость кинематической $\left(\frac{\eta}{\rho}\right)$ вязкости от температуры H_2O (рисунок 2) и D_2O .

Подобным образом были промоделированы данные по D_2O . На каждом интервале определяется линейная функция и можно вычислить значение энергии активации $G = R \times \text{tg}\alpha$ ($R = 8,31441$ Дж/Моль·К, $\text{tg}\alpha$ – угловой коэффициент прямой) и значение предэкспоненциального множителя $A = \exp(a)$, где a – свободный член в уравнении прямой. Результаты показаны в таблице 1.

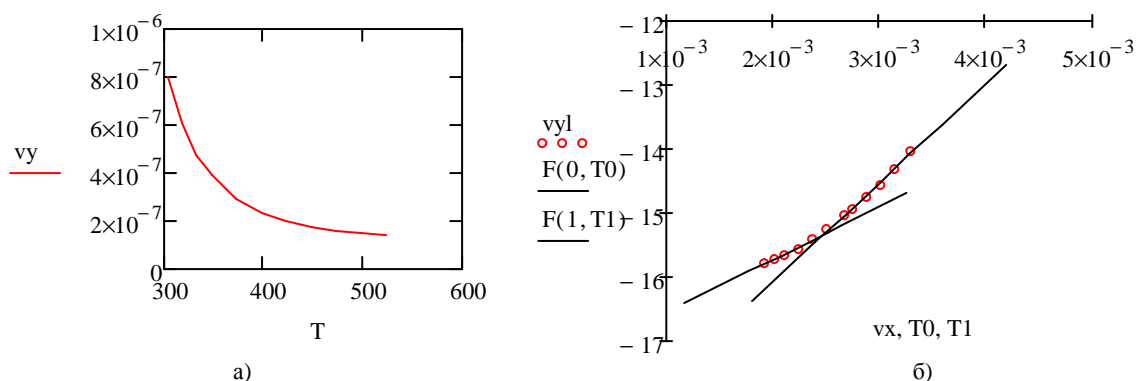


Рисунок 2 – Зависимость кинематической вязкости H₂O от температуры (а); зависимость логарифма кинематической вязкости от обратной температуры (1/T) с выделенными линейными участками (б)

Таблица 1 – Вычисленные на основе активационной теории и авторской модели значения энергии активации G и предэкспоненциального множителя A для H₂O и D₂O

H ₂ O			D ₂ O		
Температурный интервал, К	G	A	Температурный интервал, К	G	A
303.15–398.15	1.288×10^4	4.67×10^{-9}	303.15–398.15	1.363×10^4	3.788×10^{-9}
423.15- 523.15	6.818×10^3	2.863×10^{-8}	423.15- 523.15	6.974×10^3	2.757×10^{-8}

Исследование по такому же алгоритму вязкости расплавов солей из [7] дает результат, показанный на рисунке 3 и в таблице 2.

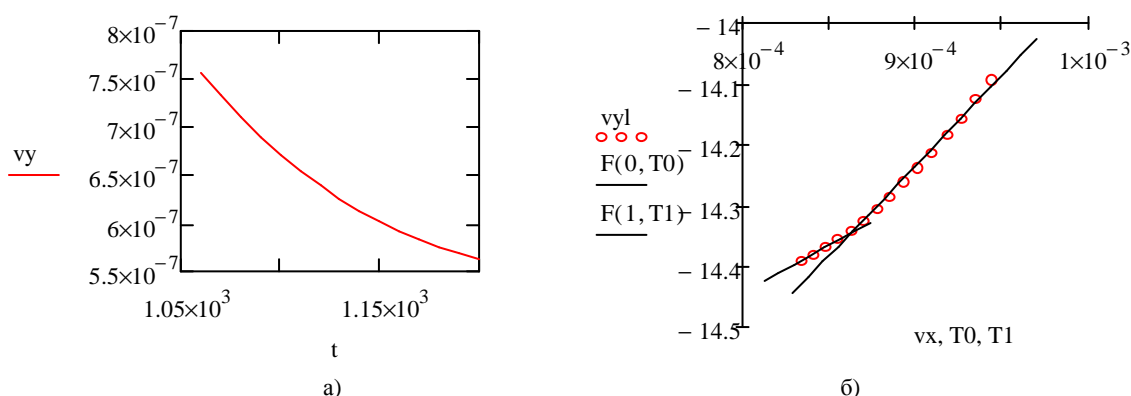


Рисунок 3 – Зависимость кинематической вязкости расплава KCl от температуры (а); зависимость логарифма кинематической вязкости от обратной температуры (1/T) с выделенными линейными участками (б)

Таблица 2 – Вычисленные на основе активационной теории и авторской модели значения энергии активации G и предэкспоненциального множителя A для расплавов солей

KCl ($t_{\text{плавл}}=1043^\circ\text{K}$)			RbCl ($t_{\text{плавл}}=988^\circ\text{K}$)		
Температурный интервал, К	G	A	Температурный интервал, К	G	A
1060-1170	2.467×10^4	4.553×10^{-8}	1010-1140	2.176×10^4	4.314×10^{-8}
1180-1200	1.323×10^4	1.493×10^{-7}			
PbCl ₂ ($t_{\text{плавл}}=771^\circ\text{K}$)			AlCl ₃ ($t_{\text{плавл}}=465^\circ\text{K}$)		
Температурный интервал, К	G	A	Температурный интервал, К	G	A
771.15-811.15	4.148×10^4	8.549×10^{-6}	480-530	1.257×10^4	1.122×10^{-8}
831.15-881.15	2.269×10^4	1.16×10^{-4}	540-550	5.008×10^3	6.248×10^{-8}

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Даже представленные в самом простом виде результаты уже позволяют сделать заключение о том, в каких температурных интервалах структура вещества, а, следовательно, и его основные свойства, будут неизменными. Накопленный материал такого рода позволит перейти к качественной оценке структурного состояния исследуемой системы. В общем случае сложное реологическое поведение любого реального твердого, жидкого или иного тела определяется и внешними факторами (механические напряжения, давление, температура среды, электромагнитные поля, вибрации), и внутренней структурой вещества. Дополнением к результатам, полученным математически, может служить микро- или спектроскопическое исследование и это расширит возможности интерпретации имеющейся информации и подтвердит физическую обоснованность предложенной методики.

Библиографический список

1. Рейнер М. Реология / М. Рейнер; пер. с англ. — М.: Наука, 1965. — 224 с.
2. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. — М.: Изд-во «Химия», 1980. — 320 с.
3. Дорош А.К. Реология тиксотропных систем / А.К. Дорош, О.А. Гуцол // Динаміка, надійність і довговічність механічних і біомеханічних систем та елементів їхніх конструкцій: матер. міжнарод. наук.-техн. конф., Севастополь, 8-10 вересня 2009 г. — Севастополь, 2009. — С. 58–62.
4. Дорош А.К. Математическое моделирование экспериментальных зависимостей логарифма вязкости от обратной температуры реальных жидкостей и жидкоподобных текучих систем / А.К. Дорош, О.А. Гуцол // Вісник Черкаського державного технологічного університету. — 2009. — № 2. — С. 43–49.
5. Овчинников П.Ф. Реология тиксотропных систем / П.Ф. Овчинников, Н.Н. Круглицкий, Н.В. Михайлов. — Киев: Наук. думка, 1972. — 115 с.
6. The density, surface tension and viscosity of deuterium oxide at elevated temperatures / J.R. Heiks, M.K. Barnett, L.V. Jones, E. Orban // Journal of Phys. Chem. — 1954. — Vol. 58. — № 12. — P. 488–492.
7. Справочник по расплавленным солям. Том 1 / Пер. с англ. — Л.: Химия, 1971. — 167 с.

Поступила в редакцию 31.03.2010 г.