MARCIN OSUCHOWSKI^{*} IRENA WITOSŁAWSKA^{**} KRZYSZTOF PERKOWSKI^{***} ADAM WITEK^{****}

Badanie elektroreologicznej zawiesiny Al₂O₃ w oleju silikonowym przy użyciu reometru statycznego

Elektroreolgiczne (ER) ciecze mogą być badane w różny sposób. Do badań można użyć klasycznego reometru rotacyjnego lub reometru oscylacyjnego. W przypadku użycia reometru oscylacyjnego zamiast krzywych płynięcia otrzymujemy moduł G* = G' + iG". Wartości składowych równania nie są ze sobą połączone i grają inne role. W artykule zaprezentowano metodę obliczania wartości modułu sprężystości w sposób bezpośredni. Wartość modułu zależy od natężenia pola elektrycznego, również pod wpływem pola elektrycznego ciecz elektroreolgiczna może wykazywać różne odpowiedzi reologiczne na zewnętrzny bodziec naprężeniowy. W tych eksperymentach badano zawiesinę tlenku glinu w oleju silikonowym, przeprowadzono je na specjalistycznym reometrze charakteryzującym się bardzo niskim kątem obrotowym, natomiast badana ciecz reologiczna wykazywała 3 różne rodza-je reologicznej odpowiedzi na bodziec naprężeniowy, tj.: lepką, plastyczną i sprężystą.

1. Wstęp

Elektroreologiczne (w skrócie ER) ciecze wykazują gwałtowne i odwracalne zmiany swoich reologicznych właściwości w silnym zewnętrznym polu elektrycznym [1]. W większości przypadków w skład takich cieczy wchodzą cząstki dobrze polaryzowalne, które zawieszone są w ciekłej dielektrycznej matrycy. Proponowanymi zastosowaniami dla tego typu cieczy są tłumiki drgań, aktyw-

^{**} Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

^{**} Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

^{****} Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

^{****} Dr hab. inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

ne urządzenia w silnikach, sprzęgła, hamulce, siłowniki. W niektórych z tych urządzeń pracujący układ ER będzie ulegał tylko nieznacznym odkształceniom (deformacją). O ile dynamiczne zachowanie układów ER są powszechnie badane i dobrze znane, to zachowanie zawiesin ER przy stosunkowo małych odkształceniach (deformacjach) jest słabo zbadane i niejasne [2–3].

Do badań odpowiedzi układów przy niewielkich odkształceniach służy metoda oscylacyjna. W technice badań oscylacyjnych analizowaną substancję poddaje się periodycznemu naprężeniu.

$$\tau = \tau_0 \cos \left(\omega t \right) \tag{1}$$

gdzie:

 τ_0 – amplituda naprężenia,

ω - częstotliwość,

t – czas

i rejestruje zmiany odkształcenia wywołanego przez periodycznie naprężenie.

$$\gamma = \gamma_0 \cos \left(\omega t \right) \tag{2}$$

gdzie:

 γ_0 – maksymalne odkształcenie,

ω - częstotliwość,

t – czas.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Graficzne przedstawienie wzajemnych relacji pomiędzy oscylacyjnym naprężeniem a odkształceniem

Metoda oscylacyjna umożliwia obliczenie modułu sprężystości badanej substancji G', a także wartości urojonego modułu sprężystości G" tzw. modułu stratności sprężystej, zwanego także współczynnikiem dyssypacji energii. Współczynniki G' i G" i τ_0 , γ_0 powiązane są następującymi relacjami matematycznymi:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \qquad (3) \qquad \qquad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \qquad (4)$$

gdzie:

 δ – kąt opóźnienia fazowego pomiędzy nałożonym naprężeniem τ_0 a odkształceniem badanego układu γ_0 .

Wszystkie substancje rzeczywiste, nawet te, które z reguły są bardzo sprężyste (stal i większość metali, guma) podczas odkształcania wykazują niewielkie efekty płynięcia. W konsekwencji odkształcenie rzeczywistego układu pod wpływem sinusoidalnego naprężenia będzie opóźniona w czasie. Opóźnienie czasowe powoduje, że każdą substancję rzeczywistą traktujemy jak ciało sprężyste (G) oraz lepkie (μ). Przepływ substancji jest związany z rozpraszaniem energii mechanicznej wewnątrz układu, natomiast odpowiedź sprężysta jest związana z magazynowaniem energii. Zaproponowano zatem, aby substancje rzeczywiste opisywać za pomocą dwóch modułów związanych z danym rodzajem odpowiedzi i tak powstał moduł rzeczywisty sprężystości G' oraz moduł strat G" związany z rozpraszaniem energii wewnątrz układu. Ze względu na zasadę zachowania energii wartości tych modułów są ze sobą powiązane następującą relacją:

$$G'/G'' = tg\delta$$
(5)

Sprężyste właściwości cieczy ER podczas badań oscylacyjnych są obserwowane przy odkształceniach rzędu ($10^{-3} \le \gamma \le 10^3$) [4–6]. Parthasarathy i inni [5] badali wartości G' i G" zawiesiny tlenku glinu w oleju silikonowym w sinusoidalnie zmiennym polu elektrycznym jako funkcję natężenia pola elektrycznego i częstotliwości oscylacji. Zależność rzeczywistego modułu sprężystości G' i urojonego modułu sprężystości G" była liniową funkcją znormalizowanej częstotliwości (ω/E^2). Według autorów wyniki przeprowadzonych badań były zgodne z modelem elektrostatycznej polaryzacji cząsteczek zawiesiny ER.

Otsubo i inni [6] badali sprężyste właściwości (G' i G") zawiesiny cząstek kwarcowych w oleju silikonowym także w sinusoidalnie zmiennym polu elektrycznym. Uzyskali stałe wartości G' od odkształcenia w zakresie amplitud mniejszych niż 0,01 niezależnie od wartości natężenia pola elektrycznego. Dla dużych wartości γ moduł sprężystości G' malał. Moduł G" wykazywał maksimum przy niskich wartościach częstotliwości oscylacji przy odkształceniu γ ok. 1, a w obszarze wysokich częstotliwości ω zależność G" od γ była prostoliniowa w całym zakresie dopuszczalnego odkształcenia.

Wielu autorów próbowało znaleźć fizyczną interpretację modułów G' i G" dla badanych cieczy elektroreologicznych [7–11]. We wszystkich zbudowanych modelach mających wyjaśnić fizyczny sens modułów sprężystości uwzględniano jakość struktur tworzących się w cieczy ER w polu elektrycznym. Stężenie tych struktur jest proporcjonalne do wielkości przyporządkowanego im modułu. Zmiana wartości poszczególnych modułów świadczy o zamianie jednego rodzaju struktur w cieczy ER na drugie. Otrzymane wartości modułów mogą służyć jako narzędzie pomocne przy opisie procesów zachodzących w cieczy ER pod wpływem naprężenia oscylacyjnego. Wszystkie otrzymane wartości G' i G" zależą od E, γ lub ω . Determinacja G' i G" ω świadczy o tym, że są one zależne od czasu badania, a zatem krótki czas pomiaru może wywołać inną odpowiedź układu ER, natomiast bardzo długi wywoła inną odpowiedź układu przy zachowaniu stałości pozostałych parametrów. Determinacja czasowa w przypadku cieczy ER może być powodem błędnej interpretacji wielu zjawisk występujących w układzie elektroreologicznym poddanym oscylacyjnym naprężeniom w polu elektrycznym.

W niniejszym artykule opisano badania modułu sprężystości dla elektroreolgicznej zawiesiny tlenku glinu metodą bezpośrednią. W tej metodzie uzyskujemy jedynie wartość G poprzez badania mechaniczne cieczy ER. Uzyskane wartości modułu sprężystości nie odpowiadają ani wartości G', ani G", ponieważ uzyskany moduł G nie zależy od czasu badania próbki [12–15]. Fizycznie wartość modułu G jest miarą sztywności badanego układu.

2. Przygotowanie próbek do badania

Jako materiał wyjściowy do prac badawczych wykorzystano tlenek glinu. Tlenek glinu, wzór sumaryczny Al_2O_3 , jest to nieorganiczny związek chemiczny, który występuje w wielu odmianach polimorficznych, z których najważniejsze to:

– α-Al₂O₃ (korund) – jest to postać najtrwalsza, odznaczająca się dużą twardością (9 stopień w skali Mohsa). Temperatura topnienia 2053–2072°C, a wrzenia 2980–ok. 3000°C (dla korundu naturalnego temperatura topnienia wynosi 2015±15°C, a temperatura wrzenia 2980±60°C). Dobrze przewodzi ciepło, jest odporna na działanie czynników chemicznych, nierozpuszczalna w kwasach. Powstaje podczas prażenia do 1000°C odmiany γ. Stosowana do wytwarzania materiałów szlifierskich i ogniotrwałych;

 $-\gamma$ -Al₂O₃ jest to biały, higroskopijny proszek, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w mocnych kwasach. Otrzymywany przez łagodne prażenie wodorotlenku glinu. Ma własności amfoteryczne, z alkaliami tworzy gliniany (np. NaAlO₂). Jest surowcem do otrzymywania metalicznego glinu metodą elektrochemiczną.

Znane są również formy η , χ , $\delta i \theta$, różniące się właściwościami i budową krystaliczną; tzw. tlenek aluminium β jest w rzeczywistości glinianem sodu o wzorze NaAl₁₁O₁₇.



Źródło: Jak wryc. 1.

Ryc. 2. Struktura krystaliczna tlenku glinu

Do badań pobrano 2 kg materiału tlenku glinu, stanowiącego gruboziarnistą frakcję max 1 mm. Cała partia (2 kg) tlenku glinu została zmielona w młynku kulowym do rozdrobnienia poniżej 100 μ m i stanowiła materiał do przedstawionych prac badawczych.

Skład chemiczny średniej próbki tego materiału przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki analizy chemicznej tlenku glinu

Związek chemiczny	Al ₂ O ₃	MnO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Zawartość [%]	98,6	0,06	0,41	0,40	0,02	0,44

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

W tabeli 1 zamieszczono wyniki analizy chemicznej wykonanej metodami spektroskopii ESA i ASA. Z danych tych wynika, że produkt zawiera małe ilości tlenków o silnych właściwościach alkalizujących (tlenki sodu i potasu) poniżej 0.5%, a łącznie tlenków alkalicznych MgO + CaO + Na₂O + K₂O < 2\%.

Na podstawie doniesień literaturowych [11] i doświadczeń własnych przyjęto, że optymalne uziarnienie materiału do wykonywania badań powinno być na poziomie $d_{50} = 1.5 \pm 0.3 \mu m$. Takie rozdrobnienie uzyskano poprzez mielenie w młynku kulowym, a następnie w młynie wibracyjnym surowca korundowego o wyjściowym rozdrobnieniu < 100 μm .

Mielenie w młynie kulowym trwało 10 godzin i odbywało się przy następującym załadunku:

- 2 kg kul alundowych,
- 2 kg elektrokorundu,
- 11 wody.

Wykonano analizę dyspersji rozmiaru cząstek zawiesiny przy użyciu mikroskopu optycznego sprzężonego z kamerą cyfrową i komputerem posiadającym program do obróbki zdjęć mikroskopowych. Wyniki przedstawiono w postaci histogramu (ryc. 3). Wyznaczona średnica zastępcza d_{50} dla korundu mielonego 10 godzin w młynie kulowym wynosiła 5,2 µm.



Źródło: Jak wryc. 1.



Mielenie w młynie kulowym dało produkt o uziarnieniu $d_{50} = 5,2 \mu m$. W kolejnym etapie zastosowano mielenie w młynie wibracyjnym.

Mielenie w młynie wibracyjnym wykonano przy wypełnieniu: cylpepsami o masie 15 kg i zawiesiną z młyna kulowego w ilości 1,5 kg. Proces mielenia prowadzono przez 10 godzin i uzyskano średnią średnicę ziaren $d_{50} = 2,63 \mu m$, co nie było wynikiem zgodnym z oczekiwanym. Surowiec poddano więc dalszemu domieleniu przez 5 godzin. Analizę dyspersji rozmiaru cząstek zawiesiny po mieleniu w młynie wibracyjnym zmierzono przy użyciu tej samej metody, jak w przypadku młyna kulowego. Wynik pomiaru rozdrobnienia określonego za pomocą mikroskopu optycznego przedstawiono na histogramie (ryc. 4). Dla porównania stopnia zmielenia na histogram naniesiono wynik z młyna kulowego.



Źródło: Jakwryc. 1.

Ryc. 4. Histogram obrazujący dyspersję rozmiaru cząstek tlenku glinu mielonego w młynie kulowym 10 godzin i mielonego przez 10 godzin w młynie wibracyjnym

Wynik pomiaru rozmiaru cząstek zawiesiny surowca po 15 godzinach mielenia w młynie wibracyjnym przedstawiono na histogramie (ryc. 5). Dla porównania stopnia zmielenia na histogram naniesiono wynik po 10 godzinach mielenia w tym młynie.



Ryc. 5. Histogram obrazujący dyspersje rozmiaru cząstek tlenku glinu mielonego przez 10 godzin i przez 15 godzin w młynie wibracyjnym

Wyznaczona po 15 godzinach mielenia średnica zastępcza d_{50} wynosiła 1,66 µm i była zgodna z założeniem. Tlenek glinu o takiej średnicy cząstek stanowił materiał podstawowy do wytwarzania zawiesin elektroreologicznych.

Badanymi cieczami elektroreologicznymi były zawiesiny tlenku glinu w oleju silikonowym o stężeniu 10% i 17% fazy stałej. Stężenie 10% było najniższym stężeniem warunkującym widoczny efekt elektroreologiczny dla danej zawiesiny, natomiast 17% zawiesina była maksymalnym stężeniem warunkującym względną lepkość zawiesiny.

Ciecze elektroreologiczne otrzymywano przez zmieszanie proszków korundowego z wysuszonym olejem silikonowym. Składniki cieczy ER były odważane w celu uzyskania odpowiedniego stężenia zawiesiny. Ze względu na fakt, że wielkość efektu ER jest proporcjonalna do stężenia objętościowego zawiesiny, a elektrokorund ma o wiele wyższą gęstość niż olej silikonowy, wielkości odważek obliczano przy uwzględnieniu ich gęstości:

$$\label{eq:rho_korundu} \begin{split} \rho_{\text{(korundu)}} &= 3,97 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{\text{PDMS}} &= 0,95 \text{ g/cm}^3 \end{split}$$

Ułamek objętościowy można obliczyć z zależności:

$$\Phi = \frac{\frac{X\%}{\rho_{PPP}}}{\frac{X\%}{\rho_{PPP}} + \frac{Y\%}{\rho_{PDMS}}}$$
(6)

W celu obliczenia mas poszczególnych składników wzór 6 przekształcono do postaci:

$$X\% = \frac{\Phi \rho_{PPP}}{\Phi \rho_{PPP} - \Phi \rho_{PDMS} + \rho_{PDMS}}$$
(7)

gdzie:

 Φ – ułamek objętościowy zawiesiny,

X% – procent wagowy korundu,

Y% - procent wagowy oleju silikonowego,

 $\rho_{\rm PPP}$ – gęstość korundu,

 ρ_{PDMS} – gęstość oleju silikonowego.

Lepkość używanego polidimetylosiloksanu była równa 0,35 Pa \cdot s. Taka lepkość ciekłej matrycy spowalniała szybkość sedymentacji proszku korundowego w zawiesinie.

Do badań użyto specjalistycznego reometru opisanego w publikacji [16].

Próbki badano przy następujących natężeniach pola elektrycznego 0, 100, 200, 300,..., 1000, 1500, 1800, 2000, 2300, 2500 V/mm.

3. Dyskusja wyników

Podczas odkształcania 10% objętości zawiesiny korundu w oleju silikonowym bez pola elektrycznego przy prawie zerowej wartości naprężenia, odkształcenie próbki rośnie (ryc. 6). Próbka bez pola elektrycznego nie wykazuje sprężystości postaciowej, a zatem zachowuje się jak ciecz o charakterze lepkim. Takie zachowanie próbki jest zgodne z ogólnie przyjętą definicją tych zawiesin.



Ryc. 6. Wykres naprężenia od odkształcenia dla 10% zawiesiny korundu bez pola elektrycznego

W polu elektrycznym o wartości 1 kV/mm (ryc. 7) zawiesina wykazuje sprężystość postaciową. W początkowym etapie odkształcania widoczny jest wysoki wzrost naprężenia potrzebnego do odkształcenia zawiesiny elektroreologicznej. W początkowym obszarze widoczna jest proporcjonalna zależność pomiędzy przyłożonym naprężeniem a odkształceniem próbki. Obszar proporcjonalności jest miejscem sprężystej odpowiedzi układu na zewnętrzny bodziec naprężeniowy.



dla 10% zawiesiny korundu w polu elektrycznym o natężeniu 1 kV/mm

Po osiągnięciu granicznej wartości τ_{max} obserwujemy wzrost odkształcenia przy takiej samej wartości τ . Obszar, w którym substancja odkształca się w sposób ciągły przy stałej wartości naprężenia nazywamy plastycznym. Istnieje jeszcze jeden warunek określający istnienie tego obszaru plastycznego, wartość naprężenia nie może być zerowa.



Ryc. 8. Wykres naprężenia od odkształcenia dla 10% zawiesiny korundu w polu elektrycznym o natężeniu 2 kV/mm

Wzrost natężenia pola elektrycznego powoduje wzrost wartości τ_{max} . Także wartość maksymalnego odkształcenia zarejestrowana w obszarze sprężystym ($\tau \sim \gamma$) przy wyższym natężeniu pola elektrycznego jest wyższa (ryc. 8).



Ryc. 9. Wykres naprężenia od odkształcenia dla 17% zawiesiny korundu w polu elektrycznym o natężeniu 1 kV/mm

Dla cieczy ER o wyższym stężeniu fazy stałej obserwujemy wyższe wartości τ_{max} oraz najwyższe γ w obszarze sprężystym (ryc. 9). Także dla zawiesiny korundu o 17% stężeniu obserwujemy jedynie obszary o odpowiedzi sprężystej przedzielonej obszarami o odpowiedzi lepkiej bez istnienia obszarów plastycznych.

4. Podsumowanie

Na podstawie przedstawionych wyników można wnioskować, że zawiesiny elektroreologiczne pod wpływem pola elektrycznego zachowują się jak typowe ciała stałe, wykazujące właściwości sprężyste. Wartości modułu sprężystości są odczytywane bezpośrednio z wykresów naprężenie – odkształcenie jako wartość $d\tau/d\gamma$ w punkcie zerowym zależności τ od γ .

Zależność modułu sprężystości od natężenia pola elektrycznego świadczy o związku między siłą oddziaływania kulombowskiego między cząstkami zawiesiny a wartością modułu.

Ciecze elektroreologiczne mogą wykazywać różne rodzaje odpowiedzi na zewnętrzny bodziec naprężeniowy: odpowiedź lepka, odpowiedź plastyczna, odpowiedź sprężysta. Kolejność pojawiania się poszczególnych obszarów reologicznych nie jest określona. Przejście pomiędzy poszczególnymi obszarami reologicznymi może odbywać się w sposób przypadkowy.

Literatura

[1] W i n s l o w W.M., *Induced fibrillation of suspensions*, "Journal Applied Physics" 1949, Vol. 20, s. 1137.

[2] Henley S., Filisko F.E., *Flow profiles of electrorheological suspensions: An alternative model for ER activity*, Inc., "Journal of Rheology" 1999, Vol. 43, No. 5, s. 1323.

[3] Parthasarathy M., Klingenberg D.J., *Large amplitude oscillatory shear of ER suspensions*, "Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics" 1999, Vol. 81, s. 543.

[4] O t s u b o Y., *Electrorheological properties of barium titaniate suspension under oscillatory shear*, "Colloids and Surfaces" 1991, Vol. 58, s. 73.

[5] Parthasarathy M., Ahn K.H., Belongia M.B., Klingenberg D.J., *The role of the suspension in the dynamic response of electrorheological suspension*, "International Journal of Modern Physics B" 1994, Vol. 8, s. 2789.

[6] O t s u b o Y., S e k i n e M., K a t a y a m a S., *Electrorheological properties of silica suspension*, "Journal of Rheology" 1992, Vol. 36, s. 479.

[7] G a m o t a D.R., W i n e m a n A.S., Filisko F.E., Fourier transform analisys: Nonlinear response of electrorheological material, "Journal of Rheology" 1993, Vol. 37, s. 919.

[8] Koyama K., Minagawa K., Yoshida T., Kuramoto N., Tanaka K., [w:] *Electrorheological fluids, mechanism, Properties, Technology, and Applications, Proceedings of the fourth international Conference on Electrorheological Fluids, Feldkirch, Austria 20-23 July 1993*, ed. R. Tao, G.D. Roy, World Scentic, Singapore 1994, s. 100.

[9] Mc Leish T.C.B., Jordan T.C., Shaw M.T., Viscoelastic response of electrorheological fluids, 1: Frequency dependence, "Journal of Rheology" 1992, Vol. 35, s. 441.

[10] Jordan T.C., Shaw M.T., McLeish T.C.B., Viscoelastic response of electrorheological fluids, 2: Field strenght and strain dependence, "Journal of Rheology" 1992, Vol. 36, s. 441.

[11] Martin J.E., Odinek J., A light scattering study of the nonlinear dynamics of electrorheological fluids in oscillatory shear, "Journal of Rheology" 1995, Vol. 39, s. 995. [12] R ó ż a ń s k i M., Efekt elektroreologiczny w układach zawierających poli(*p*-fenylen), Warszawa 1998, praca dyplomowa, Politechnika Warszawska.

[13] Chin B.D., Lee Y.S., Park O.O., *Effects of conductivity and dielectric behaviors on the electrorheological response of a semiconductive poly(p-phenylene) suspension*, "Journal of Colloid and Interface Science" 1998, Vol. 201, s. 172.

[14] Podszun W., Bloodworth R., Oppermann G., U.S. Patent 5503763, 1996.

[15] Pialet J.W., U.S. Patent 5558811, 1996.

[16] O s u c h o w s k i M., P ł o c h a r s k i J., Właściwości sprężyste zawiesin elektroreologicznych, "Szkło i Ceramika" 2006, nr 4, s. 34-38.

MARCIN OSUCHOWSKI IRENA WITOSŁAWSKA KRZYSZTOF PERKOWSKI ADAM WITEK

THE INVESTIGATION ELECTRORHEOLOGICAL SUSPENSION BASIC ON AL₂O₃ IN SILITATE OIL AND USED STATICAL RHEOMETER

Electrorheological (ER) fluids can investigated on difference methods. We can use classical viscometer or we can use oscillatory machine. In oscillation methods we obtain complex module $G^* = G' + iG''$. Values of the components is not combine witch themselves and play difference role. In this paper we can obtain value of elastic module by immediate metod. Value obtained elastic module depend on value of electric field. Electrorheological (ER) fluids can show a few difference response on external incentive. In this experiments was investigated alumina suspension in silicone oil. The electroheological suspension were investigated used special rheometer which have very small angle of rotate. Investigation suspension gave 3 different rheological response on impulse stress i.e. viscous, plastic and resilient.