

Tomasz KILJAŃSKI

e-mail: kiljan@wipos.p.lodz.pl

Katedra Inżynierii i Aparatury Procesowej, Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn

## Metody pomiaru własności sprężystolepkich

### Wstęp

Wiele roztworów i stopów polimerów oraz liczne emulsje często wykazują podczas odkształcenia własności pośrednie między cieczą a sprężystym ciałem stałym. Takie ciecze nazywane są sprężystolepkimi. Poddane deformacji, po usunięciu siły deformującej wykazują częściowy powrót do pierwotnej postaci. Taki niecałkowity powrót spowodowany jest tym, że naprężenie sprężyste wywołane odkształceniem zanika w czasie, czyli ulega relaksacji.

Inną charakterystyczną cechą płynów sprężystolepkich odróżniająca je od czysto lepkich jest występowanie podczas przepływu tzw. naprężeń normalnych, czyli skierowanych prostopadłe do powierzchni, na którą działają. Zwykle przedstawia się je w postaci tzw. pierwszej różnicy naprężeń normalnych [Metzger, 2002; Dziubiński i in., 2009]

$$\Delta N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} \quad (1)$$

gdzie

$\tau_{ii}$  – naprężenia normalne w kierunku ruchu płynu i w kierunku prostopadłym do płaszczyzny ruchu.

Metody badania własności sprężystolepkich można podzielić na metody wykorzystujące przepływy ustalone (wiskozymetryczne), przepływy jednokierunkowe nieustalone i przepływy oscylacyjne, w których substancja jest poddana odkształceniu sinusoidalnie przemiennemu.

### Pomiar naprężeń normalnych

Pierwsza różnica naprężeń normalnych może być łatwo wyznaczona podczas ustalonego, wiskozymetrycznego przepływu płynu, stosowanego podczas wyznaczania krzywej płynięcia w układzie pomiarowym stożek – płytka. Jej istnienie objawia się naciskiem osiowym  $F$  na stożek o promieniu  $R$ , powodujący jego odpychanie od płytki. Znajomość tej siły pozwala policzyć pierwszą różnicę naprężeń normalnych  $\Delta N_1$  [Dziubiński i in., 2009]

$$\Delta N_1 = \frac{2F}{\pi R^2} \quad (2)$$

Pomiar pierwszej różnicy naprężeń normalnych w reometrze rotacyjnym posiadającym układ pomiaru siły osiowej jest wykonywany równocześnie z pomiarem krzywej płynięcia. Taki pomiar może jednak być zakłócony przez poniżej opisane efekty, które mogą w istotny sposób zmienić jego wyniki.

Jeśli powyższe pomiary są wykonywane przy dużych szybkościach obrotowych stożka, ich wyniki są zakłócone przez efekt wirówki, czyli siłę odśrodkową, starającą się odrzucić płyn na zewnątrz szczeliny. Powoduje to zmniejszenie ciśnienia w szczelinie i przez to powstanie siły dociskającej stożek do płytki. Dodatkowa siła  $F_1$  zależy od gęstości płynu  $\rho$ , częstości obrotowej stożka  $\omega$  i jego promienia  $R$  [Dziubiński i in., 2009]

$$F_1 \sim \rho \omega^2 R^4 \quad (3)$$

Powoduje ona, że wypadkowa siła rejestrowana przez reometr jest mniejsza od siły  $F$  wywołanej przez efekt naprężeń normalnych. Siła  $F_1$  musi więc być dodana do siły zmierzonej. W reometrach sterowanych komputerem poprawka ta jest zwykle określana doświadczalnie przez producenta z użyciem płynu newtonowskiego dla poszczególnych stożków i wprowadzona do programu obliczającego pierwszą różnicę naprężeń normalnych  $\Delta N_1$ . Warto jednak sprawdzić, czy w wykonywanych pomiarach wartość  $F_1$  nie jest za duża, bo jeśli okaże się ona

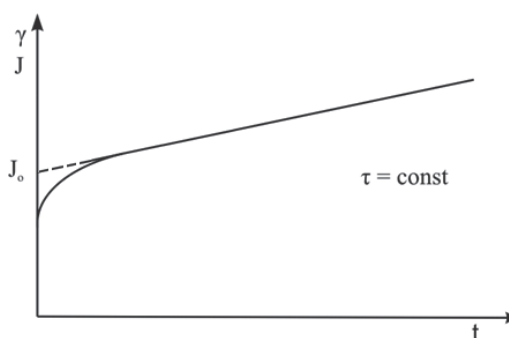
bliska całkowitej zmierzonej sile działającej na stożek, to dokładność takiego pomiaru należy traktować z dużą rezerwą. Sprawdzenie można wykonać przeprowadzając pomiar z pustą szczeliną między stożkiem a płytką, wpisując do programu sterującego reometrem gęstość płynu, który będziemy badać. Wskazany wynik będzie wtedy równy sile  $F_1$ , czyli poprawce wprowadzanej do obliczeń przez program.

Drugim zagrożeniem jest deformacja korpusu reometru pod wpływem siły odpychającej stożek od płytki. Powoduje ona deformację korpusu reometru, której efektem jest niewielkie oddalenie stożka od płytki, a przez to zmniejszenie szybkości ścinania w szczelinie. Wpływ tej deformacji na wyniki jest oczywiście tym większy, im węższa szczelina. Z tego względu do płynów sprężystolepkich należy stosować raczej stożki o dużym kącie rozwarcia, 4 do 6 stopni, zapewniające stosunkowo szeroką szczelinę, i w miarę możliwości niewielkie średnice stożka.

Wartość pierwszej różnicy naprężeń normalnych  $\Delta N_1$  może być wykorzystywana jako miara sprężystolepkości. Porównanie jej z naprężeniem stycznym w tych samych warunkach podczas prostego ścinania pozwala ocenić, czy podczas ustalonego przepływu tego płynu występującego w procesie przetwórczym będzie dominować reakcja sprężysta w postaci naprężeń normalnych, czy lepka, objawiająca się naprężeniami stycznymi.

### Test pełzania

Jedną z metod badania reakcji sprężystych w płynach jest test pełzania. W reologii pełzanie jest zdefiniowane jako *powolne odkształcenie substancji, zwykle następujące pod wpływem stałego naprężenia*. Jeśli przyłożony do płynu sprężystolepkiego niezbyt duże naprężenie styczne i pozwoli mu działać przez dostatecznie długi okres, to mierzac odkształcenie postępujące w czasie można zauważyć początkowo efekt sprężysty (bardzo szybki, praktycznie skokowy przyrost odkształcenia), następnie efekt sprężystolepki (tłumiony, opóźniony, coraz wolniejszy wzrost odkształcenia), a wreszcie czysto lepki przepływ ze stałą szybkością (Rys. 1) [Metzger, 2002].



Rys. 1 Przebieg odkształcenia w teście pełzania

Ponieważ odkształcenie jest zależne od wielkości przyłożonego naprężenia, jako miarę reakcji płynu przyjmuje się zwykle podatność  $J$ , czyli stosunek odkształcenia  $\gamma$  do naprężenia  $\tau$ .

$$J = \frac{\gamma}{\tau} \quad (4)$$

Eksperyment pełzania daje informacje o zachowaniu ciała od momentu przyłożenia naprężenia do osiągnięcia stanu ustalonego przepływu. Pozwala więc badać reakcję substancji w zakresie od krótkiego

czasu deformacji (reakcja sprężysta) przez średni (reakcja sprężysto-lepka) do długich (reakcja lepka). Charakteryzuje więc własności płynu z uwzględnieniem czynnika sprężystego i lepkiego. Na podstawie testu pelzania można wyznaczyć pewną miarę sprężystości, a mianowicie stosunek całkowitego odkształcenia sprężystego próbki  $\gamma_{sprz}$  do wywołującego je naprężenia  $\tau$ . Jest to z definicji odwrotność modułu sprężystości

$$J_o = \frac{\gamma_{sprz}}{\tau} \quad (5)$$

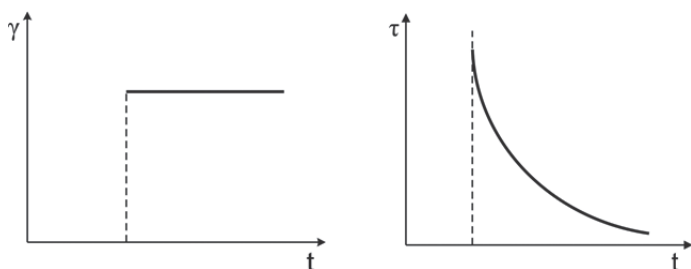
Wartość tę można odczytać z wykresu (Rys. 1), ekstrapolując do zera prostoliniową część krzywej zależności podatności od czasu.

Test pelzania może być uzupełniony o pomiar zachowania próbki po usunięciu naprężenia, czyli tzw. test powrotu.

Pomiar pelzania i powrotu może być prowadzony wyłącznie w reometrach rotacyjnych o zadanym naprężeniu, czyli w takich, w których wielkością wejściową, ustalaną przez prowadzącego pomiar, jest naprężenie styczne, a wynikiem pomiaru jest odkształcenie i szybkość przyrostu tego odkształcenia, czyli szybkość ścinania.

### Relaksacja naprężeń

Reometr przystosowany do testu pelzania może być użyty do badania relaksacji naprężeń w stanie bezruchu. Jednym ze sposobów wykonania testu relaksacji jest poddanie próbki nagłemu odkształceniu, po czym jej ruch jest zatrzymywany (Rys. 2) i mierzy się postępujący w czasie spadek naprężenia.



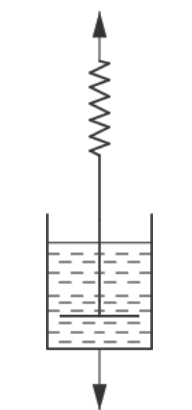
Rys. 2. Przebieg odkształcenia i naprężenia w teście relaksacji

Taki test pozwala wyznaczyć czas relaksacji płynu. Najprostszym modelem mechanicznym, reprezentującym własności sprężystolepkie jest układ składający się ze sprężyny i tłumika połączonych szeregowo, czyli model *Maxwella* [Ferguson i Kembłowski, 1995] przedstawiony na rys. 3. Odpowiada on płynowi, który w warunkach ustalonego przepływu zachowuje się jak płyn newtonowski o lepkości  $\mu$ , a podczas bardzo szybkich odkształceń zachowuje się jak ciało stałe *Hooke'a* o module sprężystości  $G$ .

Zjawisko relaksacji można na tym modelu przedstawić jako skracanie rozciągniętej sprężyny i wydłużanie tłumika, przy niezmiennym całkowitej długości. W miarę skracania sprężyny siła potrzebna do utrzymania jej w stanie rozciągniętym maleje, co w zachowaniu ciała rzeczywistych odpowiada zanikaniu naprężeń.

Zakładając, że odkształcenie sprężyste podlega prawu *Hooke'a*, a odkształcenie lepkie – prawu *Newtona*, można wykazać, że jeśli w ciele reprezentowanym przez model *Maxwella* występuje różnica od zera naprężenie  $\tau$ , to musi się ono zmniejszać w czasie, czyli ulegać relaksacji według zależności [Metzger 2002; Dziubiński i in., 2009]

$$\tau = \tau_o e^{-t/G\mu} \quad (6)$$



Rys. 3. Model *Maxwella*

Wyrażenie  $\frac{\mu}{G} = t_{rel}$  ma wymiar czasu i jest nazywane czasem relaksacji. Zgodnie z równ. (6) jest to czas, po którym naprężenie w eksperymencie relaksacyjnym spadnie do  $1/e = 37\%$  wartości początkowej.

Model *Maxwella* jest nadmiernie uproszczony i przebieg relaksacji w rzeczywistych substancjach tylko w przybliżeniu może być opisany równ. (6). W przypadku bardziej złożonych modeli należałoby mówić o wielu czasach relaksacji charakteryzujących poszczególne elementy modelu [Metzger, 2002; Ferguson i Kembłowski, 1995], co bardzo komplikowałoby obróbkę matematyczną danych pochodzących z eksperymentów relaksacyjnych. W praktyce pojęcie jednego czasu relaksacji substancji jako miary szybkości spadku naprężenia w eksperymencie relaksacyjnym może być jednak wykorzystywane do wszelkich substancji sprężystolepkich. W takim przypadku czas relaksacji może zależeć od przyłożonego naprężenia  $\tau_o$  [Metzger, 2002]

### Badania oscylacyjne

W teście oscylacyjnym próbka umieszczona w typowym układzie pomiarowym reometru rotacyjnego poddawana jest okresowemu ścinaniu wywołanemu przez sinusoidalnie zmienny ruch obrotowy jednego z elementów układu.

Przy założeniu, że odkształcenie jest zmienną niezależną wymuszaną przez ruch elementu pomiarowego, np. stożka w układzie pomiarowym stożek – płytką (Rys. 4):

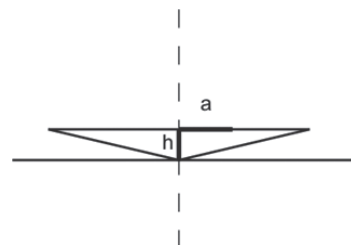
$$\gamma = \frac{a}{h} \quad (7)$$

Ponieważ przesunięcie  $a$  zmienia się cyklicznie, więc tak samo zmienia się odkształcenie

$$\gamma = \gamma_o \sin \omega t \quad (8)$$

gdzie:

- $\omega$  – szybkość kątowna oscylacji
- $\gamma_o$  – amplituda odkształcenia



Rys. 4. Schemat układu stożek – płytką

W substancji sprężystolepkiej naprężenie wywołane takim oscylacyjnym odkształceniem wyprzedza odkształcenie w fazie o kąt  $\varphi$  w zakresie  $0 \div 90^\circ$ :

$$\tau = \tau_o \sin(\omega t + \varphi) \quad (9)$$

Im kąt jest bliższy wartości  $90^\circ$ , tym zachowanie substancji jest bliższe zachowaniu płynu.

Wyrażenie (9) można przedstawić w postaci pozwalającej na lepszą interpretację fizyczną:

$$\tau = G' \gamma + \frac{G''}{\omega} \dot{\gamma} \quad (10)$$

$$G' = \frac{\tau_o \cos \varphi}{\gamma_o} \quad (11)$$

$$G'' = \frac{\tau_o \sin \varphi}{\gamma_o} \quad (12)$$

Równ. (10) odpowiada rozłożeniu naprężenia na składową proporcjonalną do odkształcenia, czyli sprężystą, i składową proporcjonalną do szybkości odkształcenia, czyli lepłą.

Wielkości  $G'$  i  $G''$  występujące w równ. (10) można interpretować następująco:

$G'$  – moduł zachowawczy reprezentujący naprężenia proporcjonalne do odkształcenia, czyli naprężenia wynikające z cech sprężystych. Jest więc miarą sprężystości substancji podczas odkształceń sinusoidalnych.

$G''$  – moduł stratności reprezentujący naprężenia proporcjonalne do szybkości ścinania, czyli naprężenia wynikające z cech lepkich. Wyrażenie  $G''/\omega$  jest więc pewną miarą lepkości substancji podczas odkształceń sinusoidalnych.

Prawo Hooke'a zakłada proporcjonalną zależność między odkształceniem a naprężeniem i tak zachowują się rzeczywiste ciała stałe sprężyste przy małych odkształceniach. Również płyny sprężystolepkie wykazują przy małych odkształceniach taką liniową zależność. W przypadku odkształceń oscylacyjnych oznacza to, że moduł zachowawczy przy stałej częstotliwości nie zależy od amplitudy odkształcenia. Jest to zakres sprężystolepkości liniowej. Tylko w takim zakresie amplitudy odkształceń obowiązują przedstawione równania.

Moduły  $G'$  i  $G''$  charakteryzują sprężystą i lepką reakcję substancji. Reakcja ta zależy od szybkości deformacji. Im krótszy jest czas odkształcenia (czyli większa jest jego szybkość) tym wyraźniej ujawniają się własności sprężyste. Wartości tych modułów są więc zależne od częstotliwości oscylacji. Wykonując takie pomiary w szerokim zakresie częstotliwości otrzymuje się charakterystykę własności sprężystolepkich w zakresie skali czasu – niskie częstotliwości oznaczają długie czasy, a wysokie – krótkie czasy deformacji.

Pomiary reometryczne wykonuje się łatwo, ale uzyskanie wiarygodnych wyników jest znacznie trudniejsze i jeśli wyniki mają być wykorzystane do np. analizy struktury czy własności użytkowych produktu, muszą być niezależne od sposobu prowadzenia pomiarów.

W przypadku pomiarów oscylacyjnych oznacza to, że moduły  $G'$  i  $G''$  powinny być wyznaczone w zakresie sprężystolepkości liniowej. Dlatego pierwszą czynnością przed testem oscylacyjnym jest wyznaczenie tego zakresu. Wykonuje się to przeprowadzając pomiar oscylacyjny przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie drgań. Zmierzone wartości –  $G'$  i  $G''$  pozostają stałe do pewnej wartości amplitudy. Po jej przekroczeniu, wartości modułów maleją.

W praktyce podczas właściwych pomiarów stosuje się amplitudę wyznaczającą górną granicę zakresu liniowego – wystąpią wtedy wyższe naprężenia, a więc większa będzie dokładność pomiaru.

Pomiary można prowadzić w układzie stożek-platek, współosiowych cylindrów i równoległych płytek. Niezależnie od układu pomiarowego mogą wystąpić pewne zakłócenia, niewystępujące w pomiarach przy ustalonej szybkości deformacji. Wynikają one z bezwładności mechanicznej. Jeśli stożek lub walec oscyluje, to moment siły mierzony przez układ pomiarowy pochodzi zarówno z oporu ruchu płynu, jak i z bezwładności walca, którego prędkość oscylacyjnie się zmienia. Ten efekt fałszuje wyniki. Programy sterujące stosowane w nowoczesnych reometrach uwzględniają poprawkę na bezwładność zależną od wymiarów oscylującego elementu, ale gdy wartość tej poprawki jest zbliżona do wartości mierzonej, pewien błąd może jednak powstać. Z tego punktu widzenia korzystniejsze jest stosowanie układu o mniejszym momencie bezwładności, czyli układu stożek-platek, najlepiej wykonanego z tworzywa sztucznego.

Niestety bezwładność objawia się nie tylko w ruchu stożka, ale i płynu. Jeśli jest ona zbyt duża w stosunku do sił lepkości i sprężystości, to ruch płynu w szczelinie przestaje być sinusoidalny, czyli nie jest w fazie z ruchem ograniczającej go powierzchni – oscylującego stożka. Jest to zauważalne szczególnie w płynach o małej lepkości. Efekt ten może objawić się przez reakcję płynu pozornie sprężystą, podczas gdy w rzeczywistości jest ona lepką lub odwrotnie. Na krzywej zależności modułów od częstotliwości pojawiają się wtedy nagle, nieregularne zakrzywienia, sprawiające wrażenie usterek w działaniu przyrządu [Kiljański i in., 2009]. Takie zakłócenia można zmniejszyć stosując mniejszy kąt

między stożkiem a płytką przy niezmienionej amplitudzie odkształcenia lub mniejsze wartości amplitudy odkształcenia podczas pomiarów o wysokiej częstotliwości. W obu przypadkach spowoduje to zmniejszenie amplitudy drgań stożka i badanego płynu, a więc zmniejszenie efektów bezwładności.

## Podsumowanie

Objawy sprężystolepkości płynu z reguły są szkodliwe w procesach technologicznych, bo generują dodatkowe naprężenia i związane z nimi odkształcenia, często obniżające jakość produktu. Efekty te mogą być zmniejszone przez odpowiedni dobór parametrów procesu technologicznego. Potrzebne są jednak w tym celu charakterystyki reologiczne płynu.

Każdy z wyżej omówionych testów charakteryzuje płyn w nieco inny sposób. Wybór odpowiedniego testu powinien polegać na zrealizowaniu takiego rodzaju badania, którego wyniki mogą posłużyć do opisu zachowania badanej substancji w warunkach procesu realizowanego w procesie technologicznym.

Jeśli np. istotne będzie określenie siły separującej powierzchnie szczeliny, przez którą płynie płyn sprężystolepkie, powinien być wybrany przede wszystkim test naprężeń normalnych. Znajomość pierwszej różnicy naprężeń normalnych  $\Delta N_1$  pozwoli obliczyć siłę odpychającą od siebie obie powierzchnie ze wzoru analogicznego do równ. (2). Test ten jest również szczególnie przydatny, gdy brane jest pod uwagę rozszerzenie strumienia cieczy po wypływie z dyszy wylączarki (tzw. efekt Barusa), które jest spowodowane właśnie naprężeniami normalnymi, powstającymi podczas przepływu w dyszy.

Znajomość  $\Delta N_1$  pozwala również określić efekt sprężystego powrotu substancji po zatrzymaniu przepływu. Tę samą wielkość można wyznaczyć z testu pełzania, jeśli zostanie on uzupełniony o pomiar powrotu odkształconej próbki po usunięciu naprężenia. Powrót ten ma istotne znaczenie np. po wypływie materiału z dyszy wylączarki lub przy powlekanii materiałem sprężystolepkim (zwykle roztwór lub stop polimeru), który jest silnie deformowany podczas nanoszenia na podłoże.

Ten sprężysty powrót jest niekorzystny, gdyż powoduje deformacje końcowego produktu, np. materiału wylączanego po wypływie z wylączarki. Znajomość czasu relaksacji, wyznaczanego w teście relaksacyjnym pozwala ocenić jak długo substancja po formowaniu może ulegać sprężystemu powrotowi.

Czas relaksacji pozwala również ocenić skalę czasową zjawisk, czyli przewidzieć, czy w danym procesie technologicznym płyn wykaże w większym stopniu sprężystą, bądź lepką reakcję. Im czas relaksacji jest dłuższy w stosunku do czasu procesu przepływowego, tym bardziej ciało wykazuje cechy ciała stałego – silniej objawia się reakcja sprężysta ciała. Dostosowanie parametrów przepływu w danym procesie do czasu relaksacji pozwala więc zminimalizować niekorzystne objawy sprężystości.

Wyniki badań oscylacyjnych znajdują szczególne zastosowanie w opisie procesów, w których materiał ulega cyklicznym deformacjom, np. guma opony podczas jazdy. Ponadto analiza wartości modułów stratności i zachowawczego jest bardzo przydatna do śledzenia struktury substancji usieciowanych, aż do skali molekularnej

## LITERATURA

- Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J. 2009. *Podstawy reologii i reometrii płynów*. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź
- Ferguson J., Kembłowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*. MARCUS, Łódź
- Kembłowski Z., 1973. *Reometria płynów nienuetonowskich*. WNT, Warszawa
- Kiljański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K., 2009. *Wykorzystanie pomiarów własności reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej*. EKMA, Warszawa
- Metzger T., 2002. *The rheology handbook*. Vinzenz Verlag, Hannover