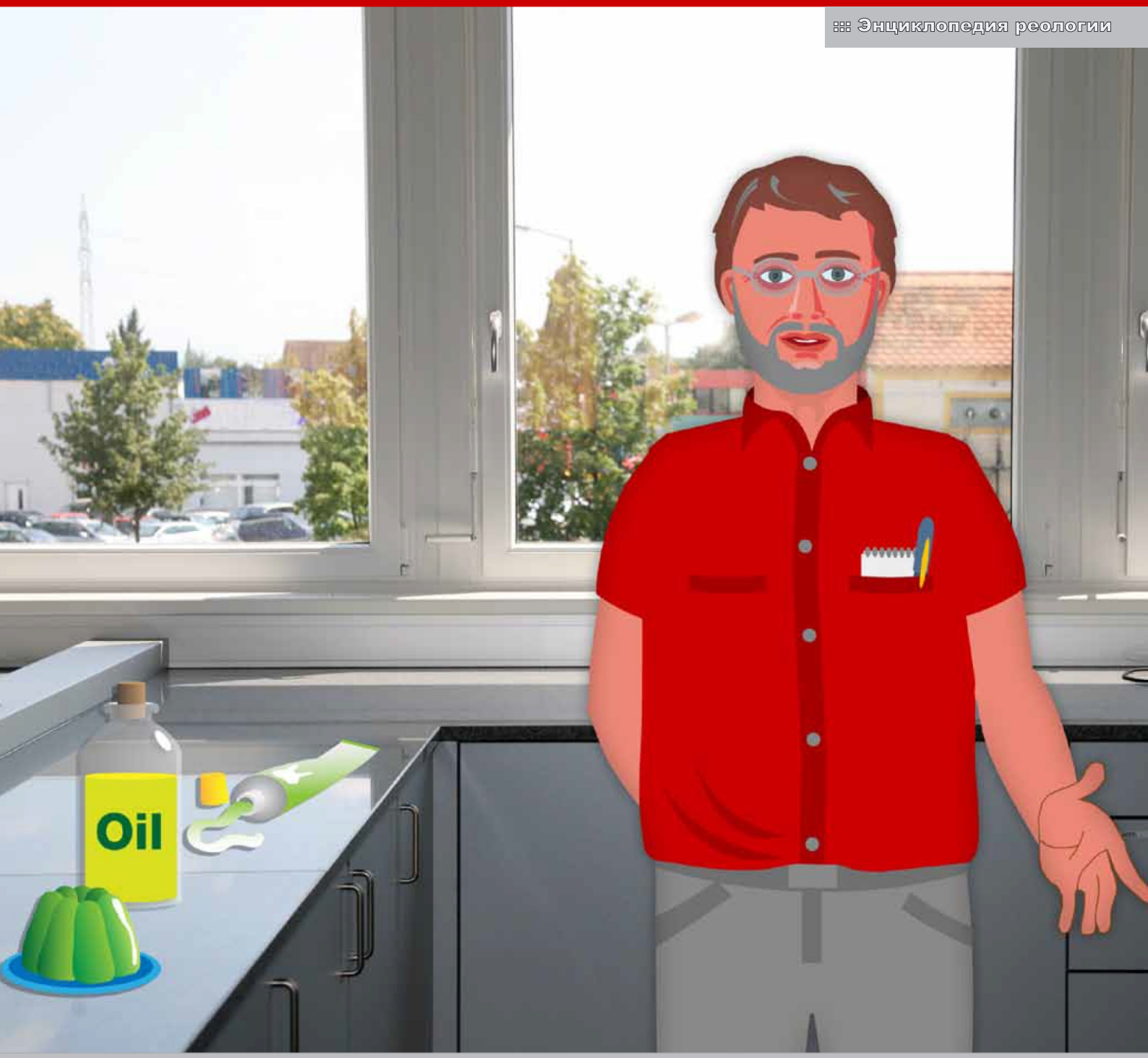
Раздвигая пределы!

Anton Paar



Советы и рекомендации Джо Флоу

Добрый день! Наш первый выпуск был посвящен ротационному режиму измерения. Сегодня мы поговорим о таком важном параметре, как предел текучести и о различных способах его определения.

Что такое предел текучести?

Вещества с пределом текучести начинают течь, когда внешние силы превышают силы внутренней структуры. Ниже предела текучести вещества проявляют свойства упругого тела (примером могут служить гели). Это поведение характерно для твердых тел, которые деформируются при приложении нагрузки, и полностью восстанавливают свою структуру после ее снятия. Следовательно, образец ведет себя как гель, сопротивление деформации которого пропорционально нагрузке, приложенной к образцу. Увеличение сдвиговой нагрузки приводит к преодолению предела, после которого деформация становится необратимой, при этом образец начнет течь. Явление предела текучести наблюдается благодаря наличию внутримолекулярных взаимодействий в трехмерной структуре образца, придающих ему прочность. При нагрузке, превышающей эти силы, структура разрушается. Величина этой нагрузки и называется пределом текучести.

Зачем нужно знать предел текучести?

Предел текучести является очень важным параметром для решения большого количества прикладных задач. Его используют, чтобы определить дисперсность и стабильность геля, а также поведение образца при перекачке и во время заполнения тары (при производстве продукта).
Предел текучести зависит от условий измерения и выбранного метода анализа. Следовательно, важно проводить реологические измерения всегда в одних и тех же условиях, т.к. только в этом случае мы можем сравнивать полученные значения для разных образцов.

Методы определения предела текучести

Существует ряд методов измерений и методов анализа, которые позволяют определить предел текучести. Они создавались годами, чтобы было возможно определять этот важный реологический параметр. На мой взгляд, наилучший метод анализа – метод амплитудной развертки с использованием реометра на воздушных подшипниках. Однако, мы рассмотрим и другие виды тестов, которые также широко применяются уже много лет.

1. Определение предела текучести при линейном увеличении напряжения сдвига

Раньше предел текучести определялся путем построения кривой течения с линейным ростом напряжения сдвига (CSS тест). Предел текучести является максимальным значением напряжения сдвига, при котором реометр не фиксирует движение образца. Определение реометром первой скорости отличной от нуля, означает, что мы уже прошли значение предела текучести. Это измерение в линейных координатах представляет график, показывающий зависимость напряжения сдвига (по оси Y) от скорости сдвига (ось X). Предел текучести отмечается как точка пересечения с осью Y. На рис. 1 значение предела текучести составляет около 40 Па.

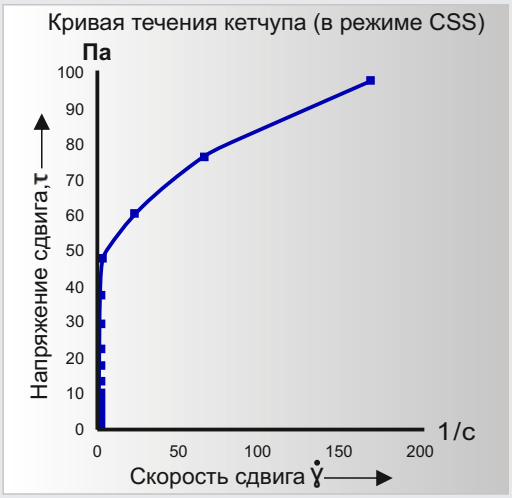


Рис. 1. Представление кривой течения (CSS режим) в линейных координатах для определения предела текучести (точка пересечения с осью Y).

Определение предела текучести этим методом сильно зависит от разрешения реометра. При использовании реометра, который позволяет фиксировать даже очень малые скорости, определяемое напряжение будет ниже, чем на старых приборах, т.к. они не имеют высокого разрешения.
Значение предела текучести зависит не только от реометра, но также и от условий измерения. Длительное время измерения приводит к заниженным значениям предела текучести, т.к. некоторые силы взаимодействия постепенно не выдерживают заданной нагрузки.
При измерениии кривой текучести с установленной линейной скоростью сдвига (CSR тест), предел текучести рассчитывается с использованием модели (например, Бингама, Кассона или Хершеля-Бакли). На рис. 2 использована модель Хершеля-Бакли. Здесь предел текучести составляет 46,7 Па.

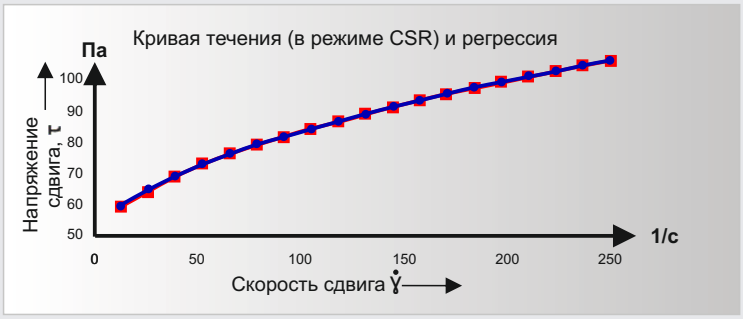


Рис. 2. Кривая течения с использованием модели Хершеля-Бакли для определения предела текучести.

Считается, что процесс течения начинается при значительной деформации образца. Для простоты, предельное значение скорости сдвига для начала течения часто берется $\dot{\gamma}$ = 1 c^{-1}, и напряжение сдвига при этой скорости сдвига дает предел текучести. В основном, график в линейных координатах используется при высоких скоростях сдвига. В современных реометрах возможно задавать небольшие значения скорости сдвига и, следовательно, полученные данные можно представлять в логарифмической шкале, что позволяет обрабатывать результаты измерений в области низких значений сдвига.

2. Определение предела текучести при построении кривой течения в логарифмических координатах

Кривая течения, измеренная в режиме контролируемого напряжения сдвига (CSS), и представленная в логарифмических координатах, визуализирует процесс начала течения после преодоления предела текучести, о чем свидетельствует изменение наклона кривой течения.

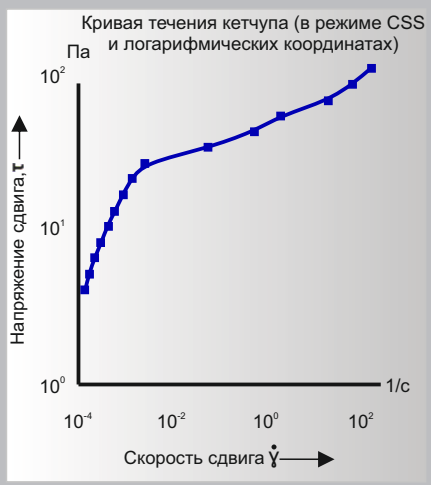


Рис. 3. Определение предела текучести (CSS режим) в логарифмических координатах

Каждое вязкоупругое тело даже при небольших напряжениях сдвига (ниже предела текучести) подвергается упругой деформации γ. Деформация γ описывает отклонение образца относительно размера зазора измерительной системы. Упругую деформацию можно легко наблюдать на кривой деформации γ от напряжения сдвига τ в логарифмических координатах (рис. 4). До некоторого напряжения сдвига отношение между γ и τ остается постоянным, описывая область упругих деформаций. В конце этого интервала при дальнейшем увеличении сдвиговой нагрузки начинается область необратимой деформации, которая говорит о начале течения образца и резком росте деформации. Чтобы определить предел текучести в координатах lg γ от lg τ, нужно построить касательные к графику с двумя разными углами наклона (рис. 4, красные линии).

Рис. 4. Зависимость деформации от напряжения сдвига (log γ/ log τ) для определения предела текучести.

На рисунке 5 показана зависимость податливости (J) от напряжения сдвига. Сдвиговая податливость определяется как отношение деформации γ к напряжению сдвига τ. Часто перегиб в этих координатах более выражен, чем на графике lg γ / lg τ, что позволяет точнее определить предел текучести.

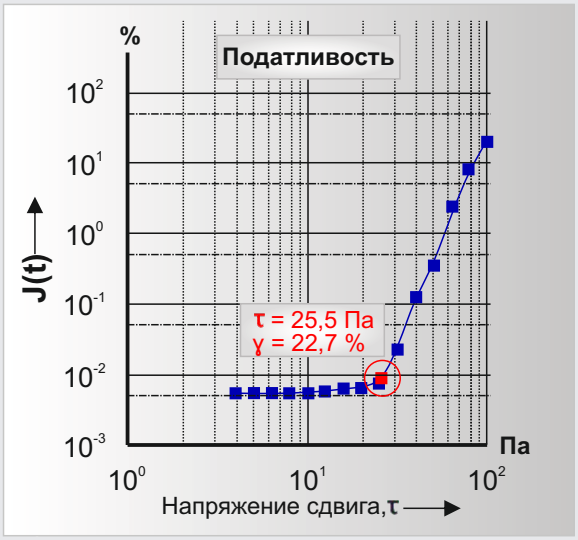


Рис. 5. Зависимость податливости от напряжения сдвига (log J/ log τ) для определения предела текучести.

3. Определение предела текучести по развертке напряжений

В осцилляционном режиме измерительная система колеблется вокруг своей оси с определенной частотой и амплитудой. Амплитуда может быть задана либо через деформацию (CSD, режим контроля деформации), либо как напряжение сдвига (CSS режим). Использование CSD-режима предпочтительнее в большинстве случаев. Данный метод определения предела текучести позволяет независимо определить упругую и вязкую характеристики образца. Модуль накоплений G' характеризует упругие свойства, а модуль потерь G" - вязкие свойства образца.

Если у Вашего образца есть предел текучести, модуль накоплений, следовательно, упругое поведение будет преобладать при малой деформации. При увеличении деформации до некоторой величины, значения обоих модулей остаются постоянными, и не зависят от заданной амплитуды и частоты. Область обратимых упругих деформаций, в которых модули показывают такое поведение, называется диапазоном линейной вязкоупругости (LVE). Изменение значений одного из модулей (G' или G") свидетельствует о достижении верхней границы LVE-диапазона, а значение деформации в этой точке соответствует пределу текучести. Преодолев это значение деформации, начинаются необратимые процессы разрушения структуры образца.

Из зависимости G' и G" от напряжения сдвига (рис. 6) Вы сможете непосредственно найти значение напряжения сдвига в точке пересечения модулей накопления и потерь. Эту точку можно использовать как наиболее удобный и точный способ нахождения точки течения. Интервал перехода между пределом текучести и точкой течения называется зоной текучести. Поведение образцов в этом диапазоне сильно отличается.

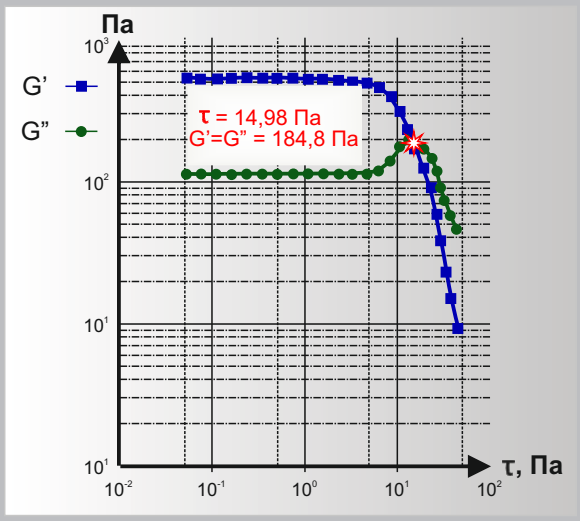


Рис. 6. Амплитудная развертка для определения предела текучести.

Используя предустановленные методы анализа в программном обеспечении Rheocompass, Вы можете вычислить значения предела текучести (а также LVE-диапазон) и точки течения (как точку пересечения G' и G''). Было разработано множество практических методов определения предела текучести. Я рекомендую использовать амплитудную развертку. Это колебательное испытание можно провести достаточно быстро, и при этом Вы имеете преимущество, получая сразу два параметра, которые описывают образец, как в обратимом, так и в необратимом интервале деформации.