



reologija

---

Andreja Zupančič Valant

UL FKKT

Katedra za kemijsko biokemijsko in ekološko inženirstvo



# Modul 1

---

- Uvod
- Osnovne definicije reoloških količin
- Notranja struktura realnih tekočin
- Reološka klasifikacija ne-newtonskih tekočin
- Reološki modeli za opis strižno odvisnega obnašanja viskoznosti
- Reometrija
- Reološka karakterizacija suspenzij (barve in premazi)
- Tokovne krivulje



# Reologija

---

ime izhaja iz grške besede  $\rho\epsilon\iota\nu$ , ki pomeni teči.

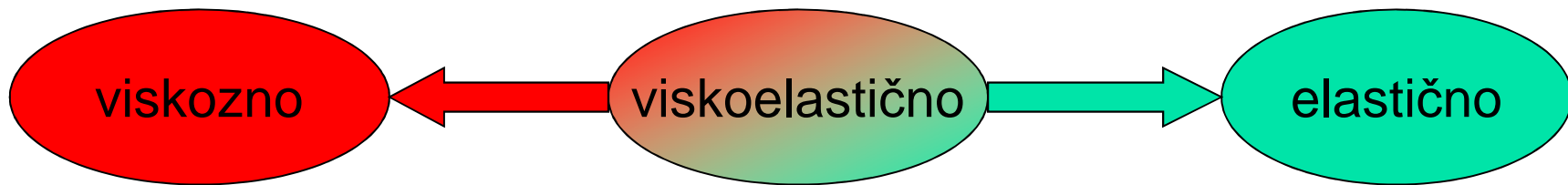
»Rheology is the study of the deformation and flow of  
matter«

E. C. Bingham (1929)

Reologija je interdisciplinarna veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala, ki združuje znanja mnogih znanstvenih disciplin.

Omogoča ovrednotiti mehanske lastnosti tekočin in poltrdnih snovi.

# Reologija proučuje deformacijska stanja in tokovno obnašanje materiala



tekočine

Newtonov zakon



Viskoelastične tekočine



Viskoelastično trdno

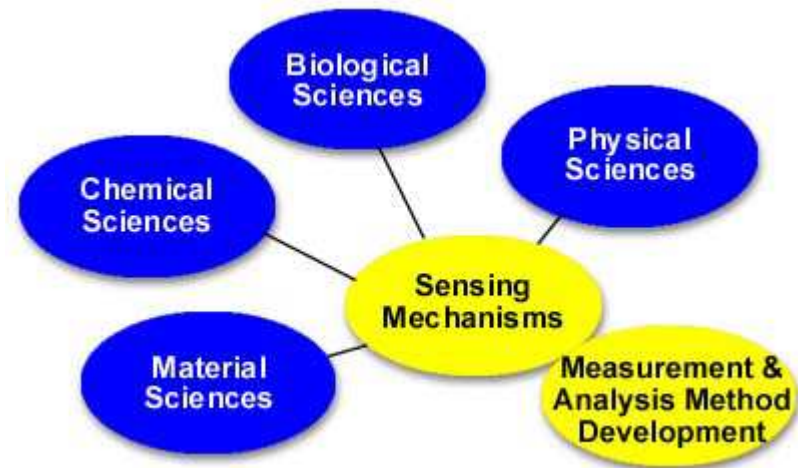


Trdne snovi

Hookov zakon

## Reološke lastnosti snovi so pomembne v vseh fazah industrijskih procesov:

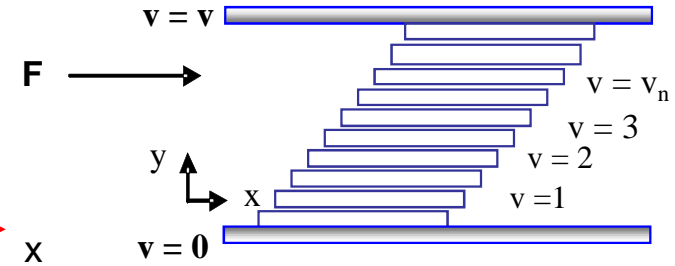
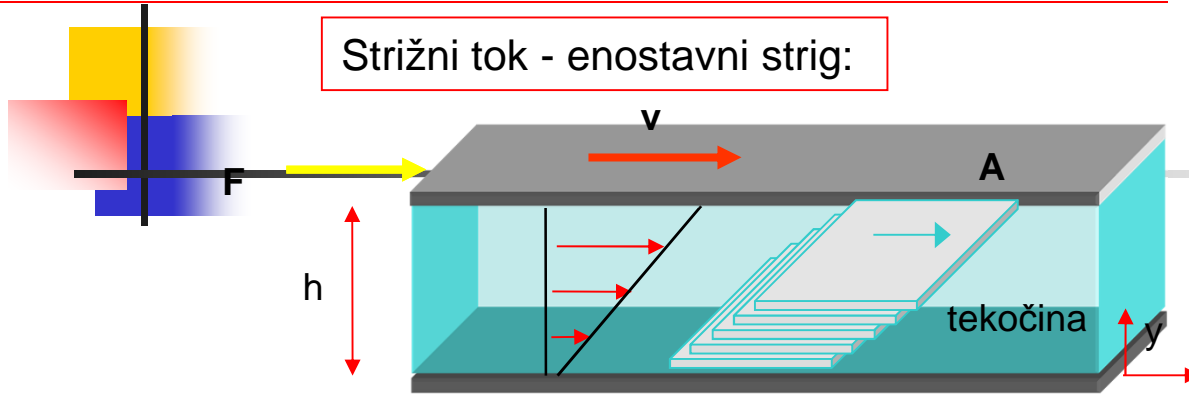
- × omogočajo ovrednotenje kvalitete vstopnih surovin in izstopnih produktov,
- × omogočajo razvoj novih produktov,
- × so pomembni dejavniki pri napovedi padca tlaka pri pretakanju tekočin po ceveh ali pri določanju vnosa moči pri različnih procesih mešanja,
- × vplivajo na način predelave procesnih materialov: mešanje, ekstrudiranje, brizganje itd.



Reologija je torej veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala in združuje znanja mnogih znanstvenih disciplin: kot so biologija, kemija, matematika, fizika, genetsko in kemijsko inženirstvo, medicina ter mnoge druge

# Definicije osnovnih pojmov

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

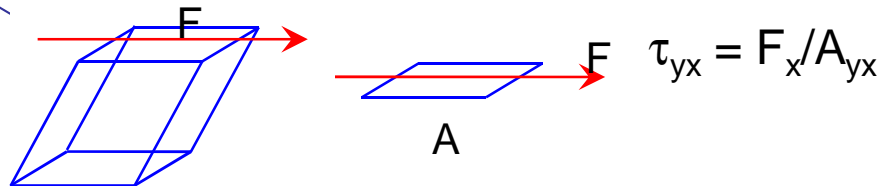


Strižna hitrost:

$$\frac{\Delta v_x}{\Delta y} = \dot{\gamma}, \quad \Delta \rightarrow 0 \quad \frac{dv_x}{dy} = \dot{\gamma}_{yx}$$

$\dot{\gamma}$  ima enoto: m / s m = s<sup>-1</sup>

Strižna napetost:



$\tau$  ima enoto: N/m<sup>2</sup> = Pa

Viskoznost:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$\eta$  ima enoto: Pa.s

## Idealna tekočina : newtonska tekočina



Sir Isaac Newton

(1643 – 1727)

V primeru strižnega toka med paralelnimi ploščami predstavlja viskoznost odpor proti drsenju tekočine, ali z drugimi besedami, 'notranje trenje' tekočine.

Viskoznost idealnih tekočin je po Newtonovem zakonu določena kot proporcionalnostni faktor med strižno napetostjo in strižno hitrostjo:

### 1678 **Newtonov zakon:**

Odpor tekočine proti toku je pri enostavnem strigu linearno sorazmeren hitrosti strižnega toka oziroma hitrosti strižne deformacije. Proporcionalnostni faktor je **viskoznost** ( $\eta$ ).

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

**Idealna tekočina:** strižna napetost je premosorazmerna strižni hitrosti. Tekočina se deformira ireverzibilno, potrošena energija v obliki toplote je potrebna za deformacijo tekočine in je ni mogoče povrniti po prenehanju delovanja strižnih sil.

## Definicija viskoznosti

(strižna) viskoznost:

$$1 \text{ Pas} = 1000 \text{ mPas}$$

$$1 \text{ MPas} = 1000 \text{ kPas} = 1 \text{ Mio. Pas}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

$$\left[ \frac{\text{Pa}}{1/\text{s}} \right] = [\text{Pas}]$$

Stara enota:

$$1 \text{ cP} = 1 \text{ mPas}$$

Viskoznost newtonskih tekočin je pri danem tlaku in temperaturi lastnost tekočine, ki je neodvisna od smeri, jakosti in časa delovanja striga.

$$\eta = f(T) = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Tekočine z newtonskim obnašanjem:

voda, olje, med, organska topila, glicerin, polimerne raztopine, polimerne taline linearnih polimerov, suspenzije z nizko vsebnostjo trdnih delcev, bitumni



# kinematična viskoznost

$$v = \frac{\eta}{\rho}$$

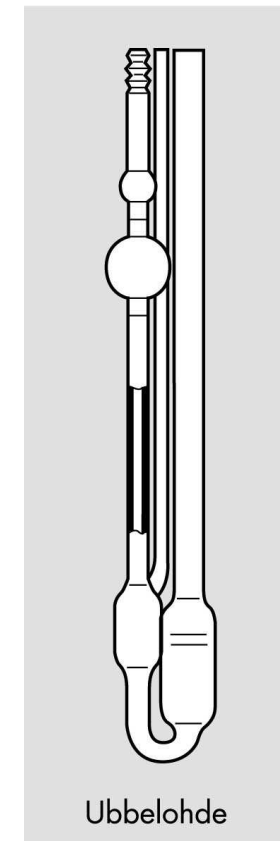
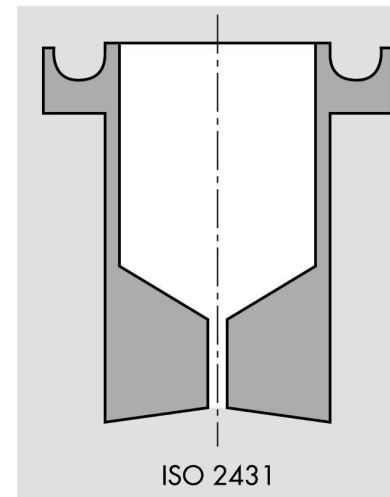
$$\left[ \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] = \left[ 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

Stara enota:  $1 \text{ cSt} = 1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}$

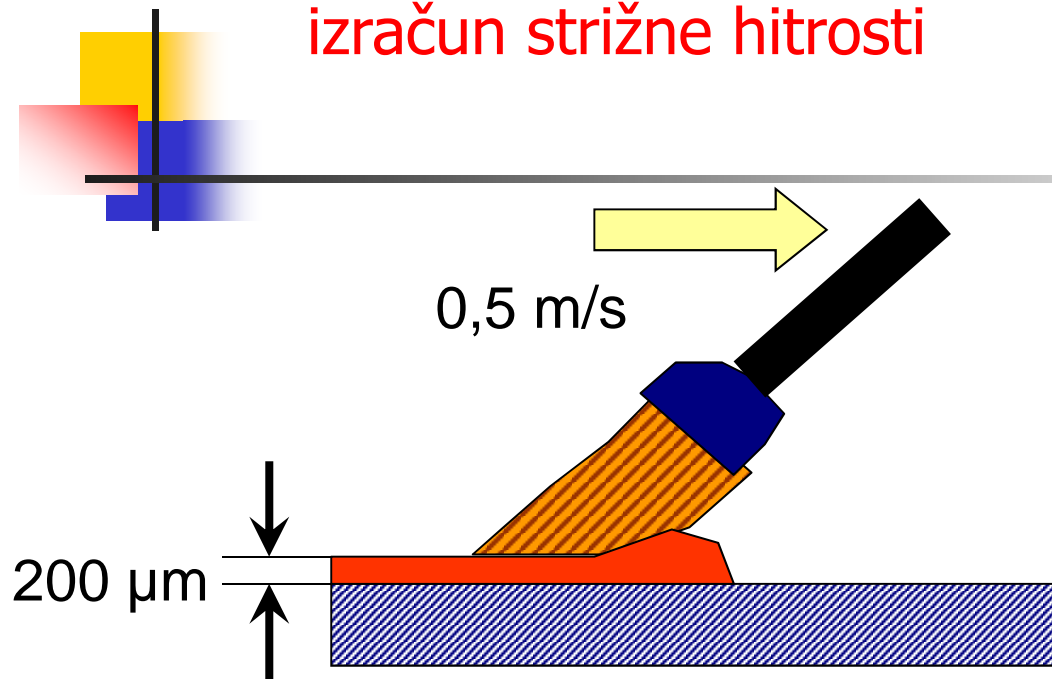
Enota za gostoto:  $\rho = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Kinematično viskoznost opredelimo tako, ko je gravitacija edina gonilna sila (teža vzorca).

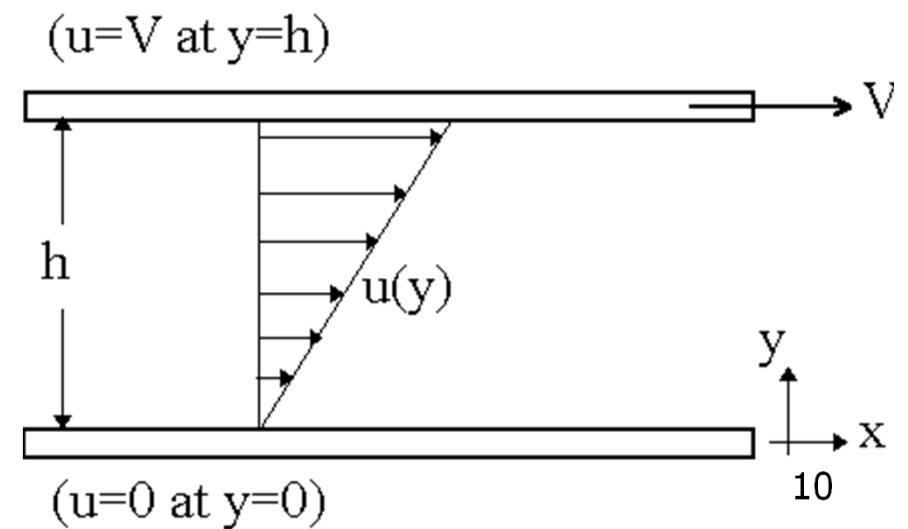
Primer uporabe: čaša z iztokom in kapilarni viskozimetri



## izračun strižne hitrosti

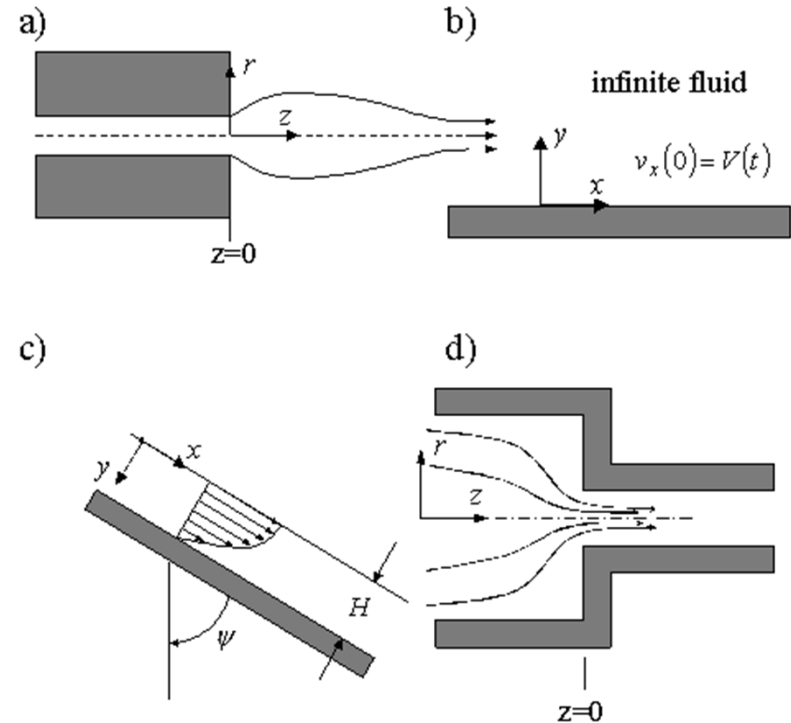


$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta h} = \frac{0,5 \text{ m}}{2 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}} = 2500 \text{ s}^{-1}$$



# Območja strižnih hitrosti pri industrijskih procesih in procesih aplikacije

operation	shear rate range ( $s^{-1}$ )
sedimentation of fine particles	$10^{-6} - 10^{-4}$
levelling due to surface tension	$10^{-2} - 10^{-1}$
draining under gravity	$10^{-1} - 10^1$
polymer extrusion	$10^0 - 10^2$
chewing and swallowing of foods	$10^1 - 10^2$
dip coating	$10^1 - 10^2$
mixing and stirring of liquids	$10^1 - 10^3$
flowing in pipes	$10^0 - 10^3$
spraying and paint brushing	$10^3 - 10^4$
application of creams and lotions	$10^3 - 10^5$
pigment milling	$10^3 - 10^5$
paper coating	$10^5 - 10^6$
Lubrication	$10^3 - 10^7$



## Vrednosti viskoznosti

Materials	Shear viscosity $\eta$
Gases / air	0,01 to 0,02 / 0,018 mPas
Water at 20°C / at 0°C / at 40°C	1,00 / 1,79 / 0,65 mPas
Milk, coffee cream	2 to 10 mPas
Olive oil	approx. 100 mPas
Glycerine	1480 mPas
Polymer melts (T=+100 to +200°C and at shear rates of 10 to 1000 1/s)	10 to 10 000 Pas
Polymer melts (zero-shear viscosity)	1 kPas to 1MPas
Bitumen (T = +80 / +60 / +40 / +20 / +0°C)	200 Pas / 1 kPas / 20 kPas / 0,5 MPas / 1 MPas

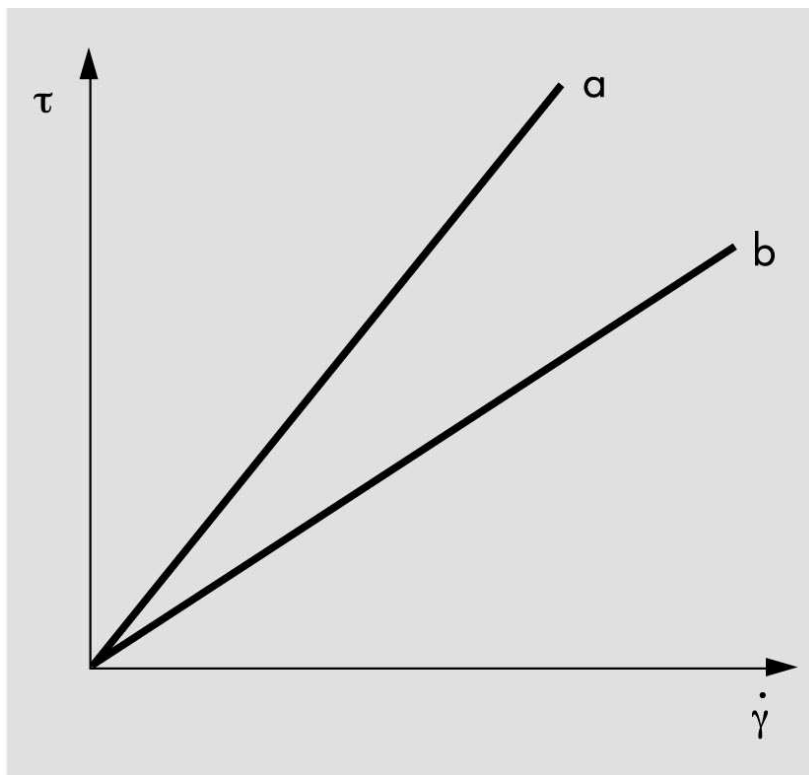
## Idealno viskozno obnašanje

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

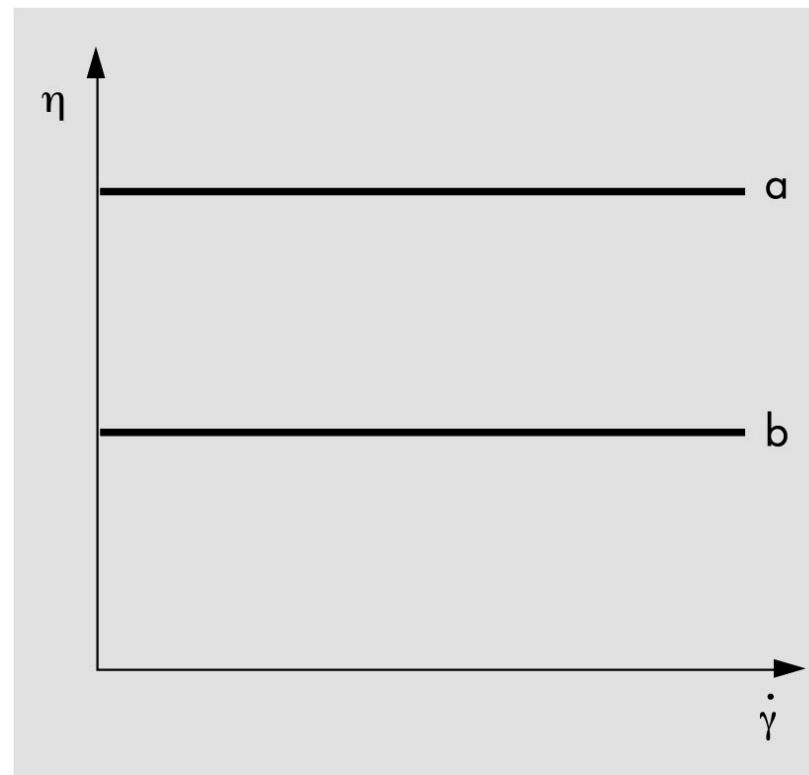
$$\left[ \frac{\text{Pa}}{1/\text{s}} \right] = [\text{Pas}]$$

Sinonim: Newtonsko tokovno obnašanje

Tokovna krivulja



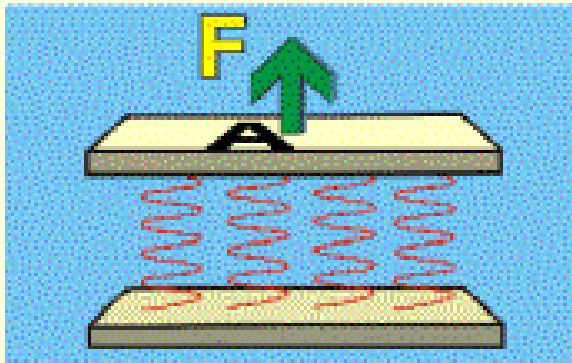
Krivulja viskoznosti



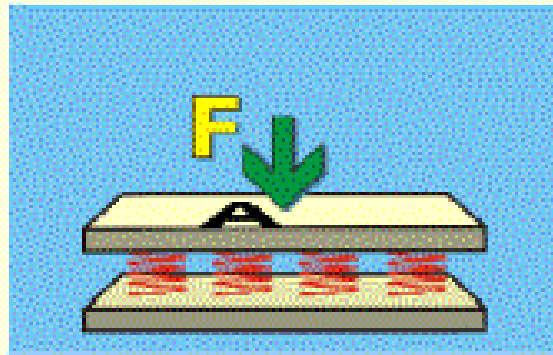
Strižna napetost in  
napetostni tenzor:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Stress is defined as Force normalized to Area:  $F/A$  ( $N/m^2$  or Pa)



Tensile stress is a pulling stress acting perpendicularly to area A



Compressive stress is a pushing stress acting perpendicularly to A



Shear stress is a shearing stress acting tangentially to area A

$$\tau_{yx} = \frac{F_x}{A_{yx}}$$

## Notranja struktura tekočin

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Realne snovi se na vneseno strižno deformacijo ali na strižni tok različno odzivajo.

Realne tekočine in trdne snovi: odziv na strižno silo ni vedno linearen

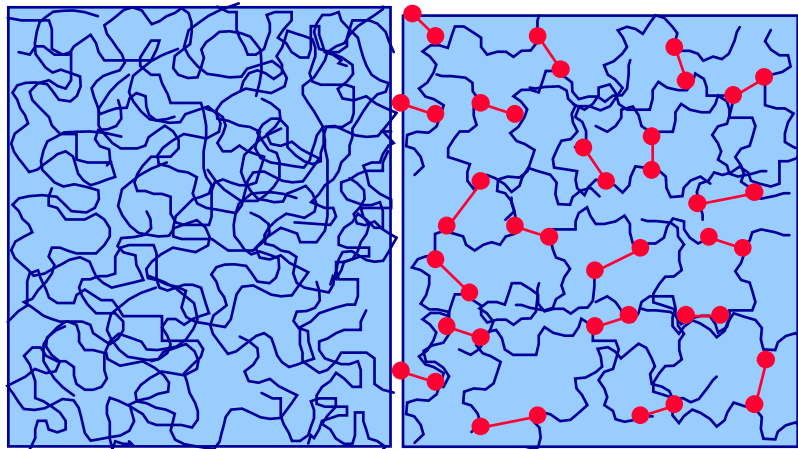
lastnosti strukturnih elementov realnih tekočin  
.....  
trdni delci, kapljice tekočine, polimerne verige

tvorba in lastnosti struktur pod vplivom striga  
.....  
orientacija delcev, agregacija in/ali  
povezovanje delcev – elementov, ki tvorijo  
strukturo pod vplivom striga,

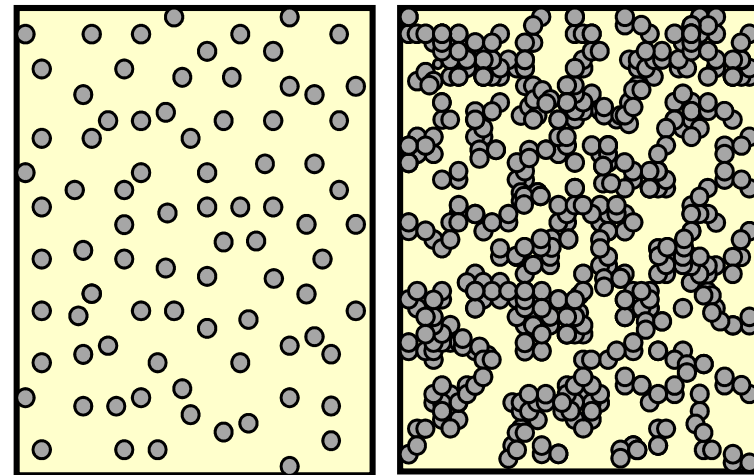
## Ne - Newtonske tekočine

Viskoznost takih tekočin se lahko spreminja glede na jakost in smer delovanja strižne sile, lahko pa je odvisna tudi od časa delovanja striga

Pojave strižno in časovno odvisnega obnašanja tekočin si je mogoče razložiti z dejstvom, da imajo tekočine neko **notranjo strukturo**.



Strukture v polimernih sistemih

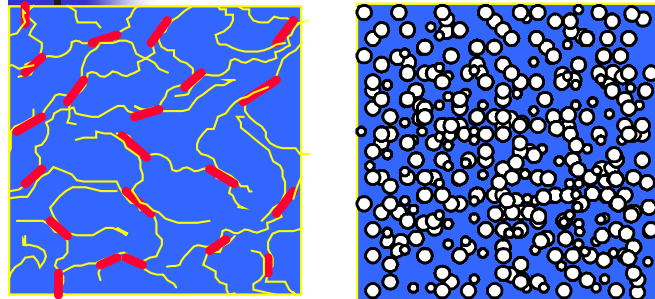
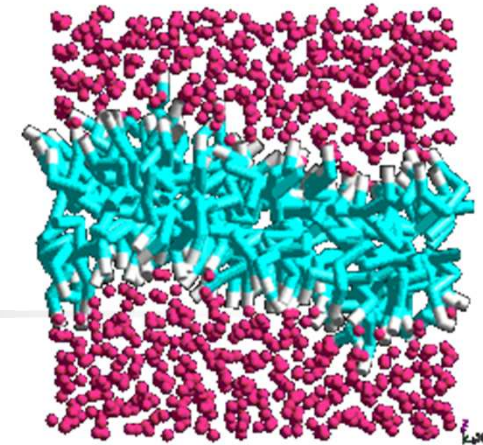


Strukture v suspenzijah

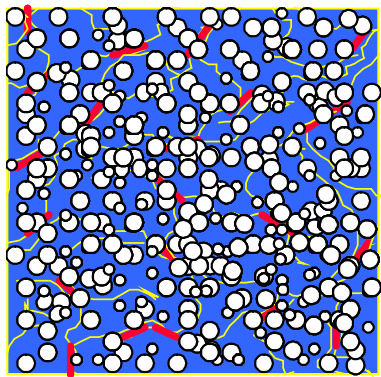


amfilni sistemi

## NOTRANJA STRUKTURA TEKOČIN



suspenzije v raztopini polimera



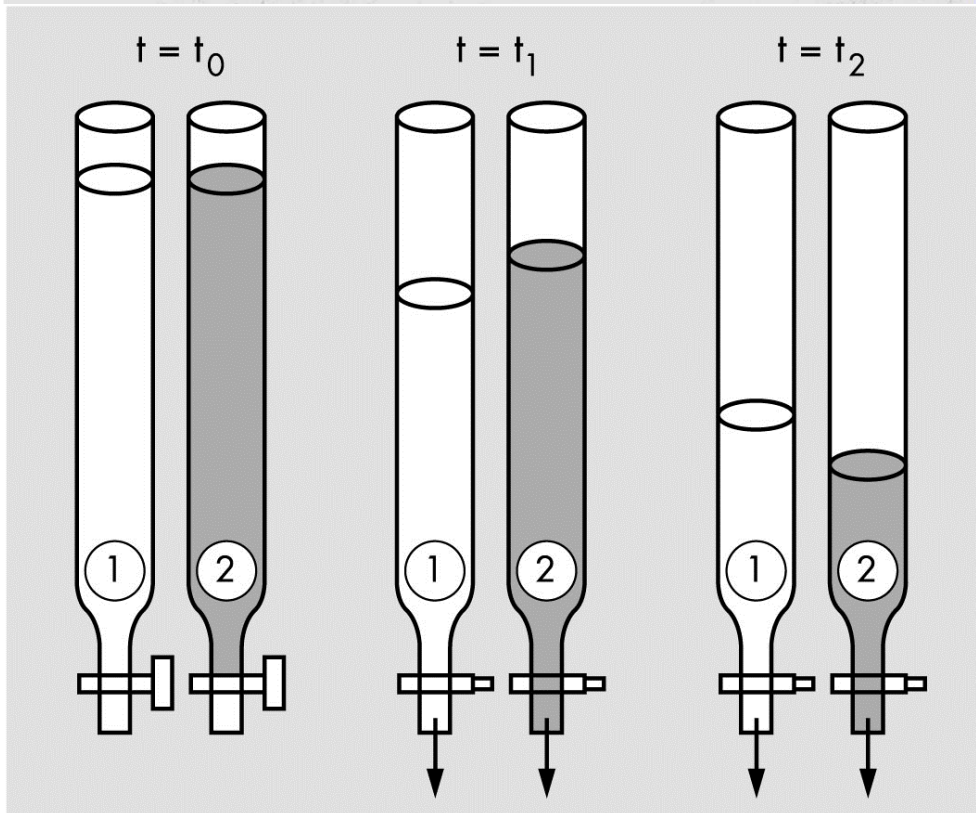
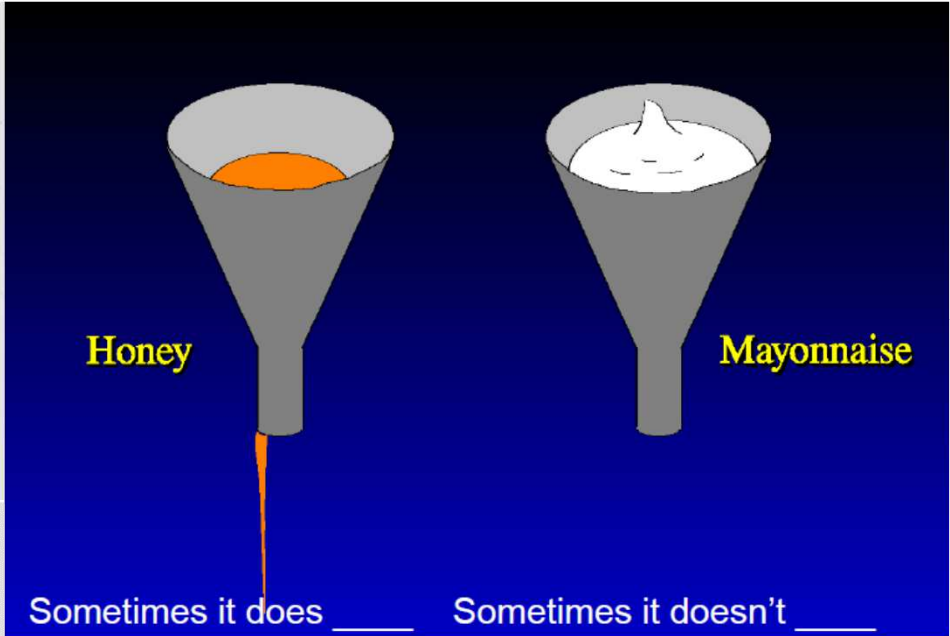
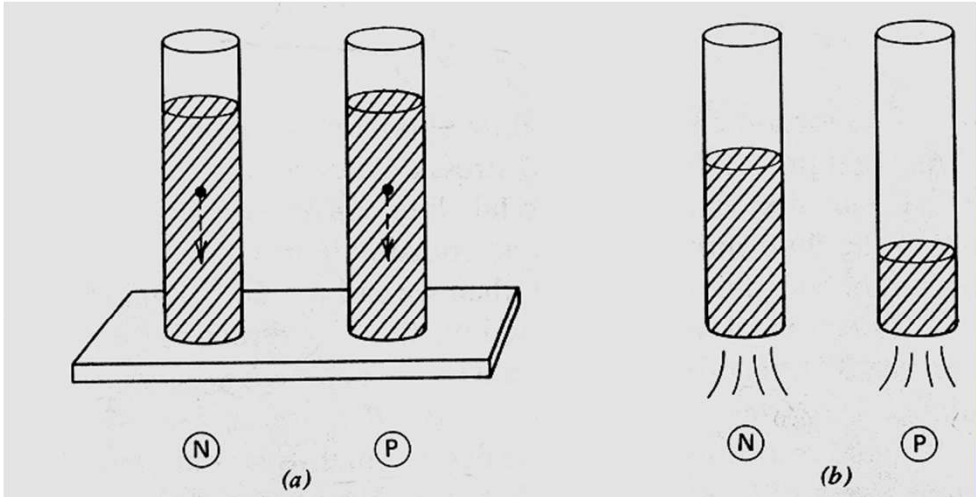
### Nelinearno obnašanje pod vplivom striga

- ⇒ urejanje notranje strukture pod vplivom striga.
- ⇒ lastnosti osnovnih elementov strukture
- ⇒ stopnja strukturiranosti.

### Viskoznost ne - newtonskih tekočin se lahko spreminja glede na

- ⇒ jakost in smer delovanja strižne sile,
- ⇒ lahko pa je odvisna tudi od časa delovanja striga

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = f(\tau, t)$$



Sometimes it does \_\_\_\_\_ Sometimes it doesn't \_\_\_\_\_

- 1) Vodna raztopina metil celuloze  
(viskoznost strižno upada)
- 2) Mineralno olje  
(idealna viskozna tekočina)

# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

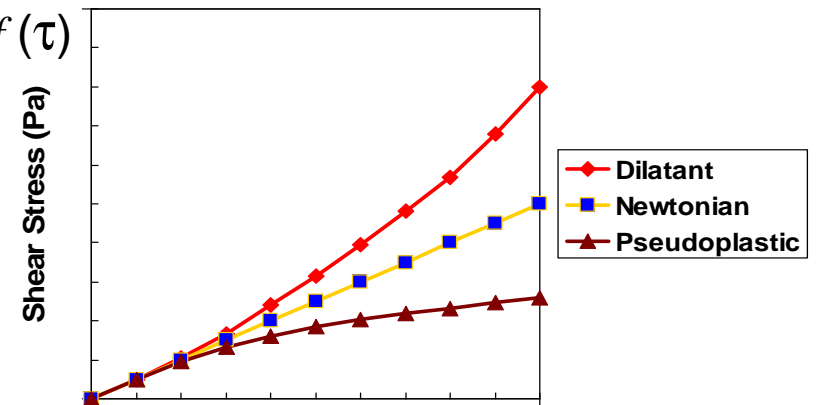
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = f(\tau, t)$$

Glede na strižno odvisno obnašanje tekočin:  $\eta = f(\tau)$

pseudoplastične

plastične  $\Rightarrow$  mejna napetost  $\tau_0$

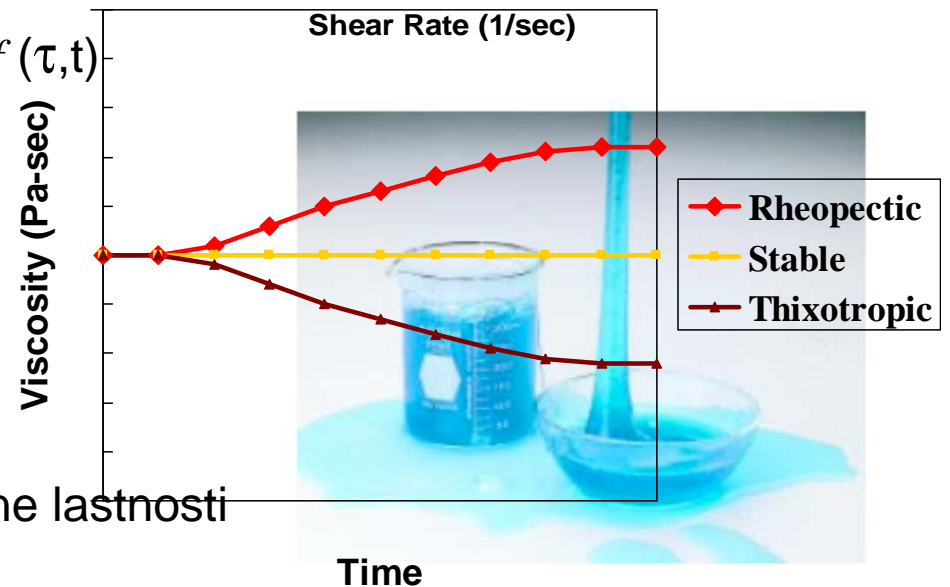
dilatantne



Glede na časovno odvisno obnašanje:  $\eta = f(\tau, t)$

tiksotropne

anti-tiksotropne ali reopektične



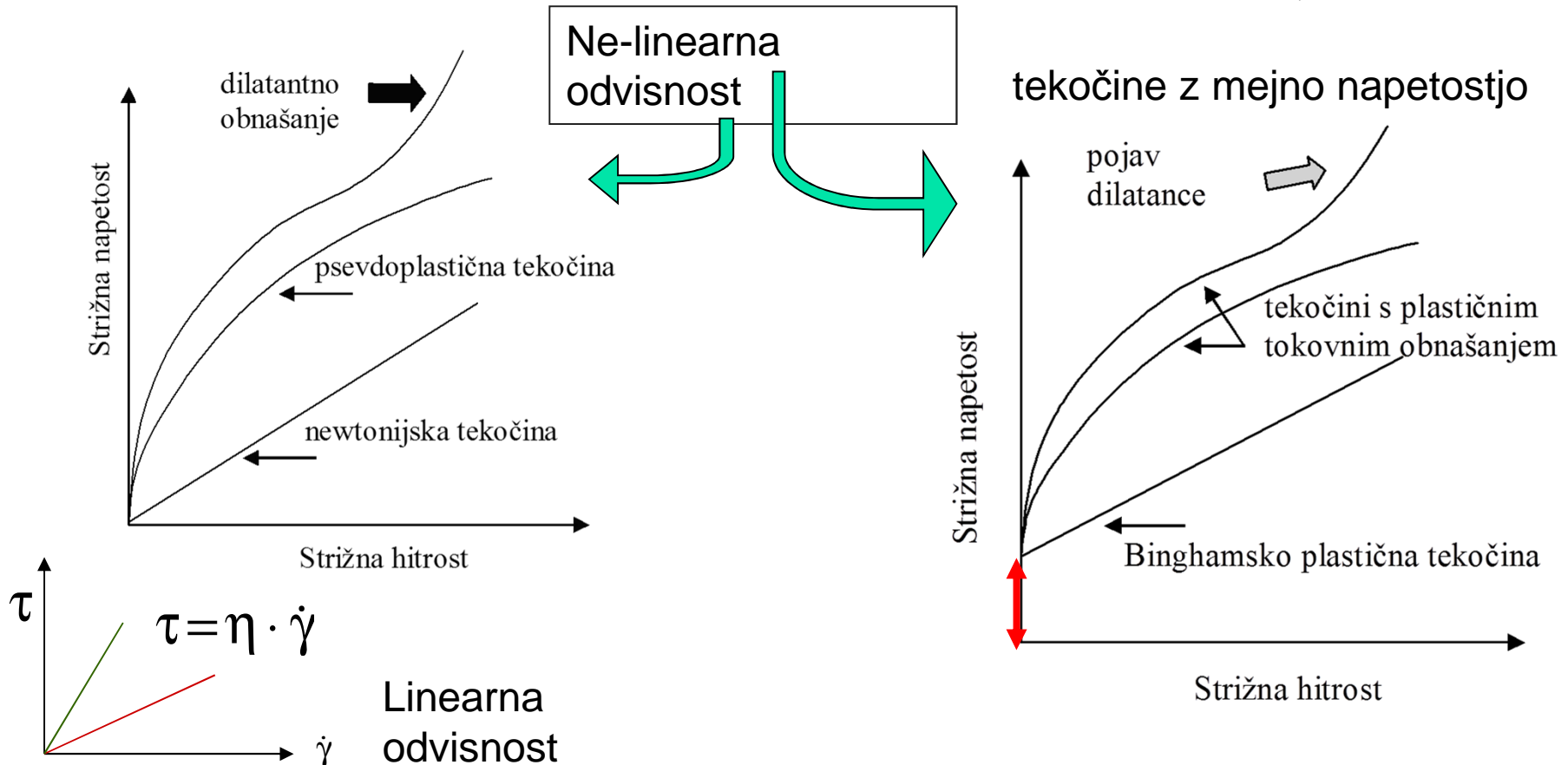
Viskoelastične lastnosti: viskozne in elastične lastnosti

# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = f(\tau, t)$$

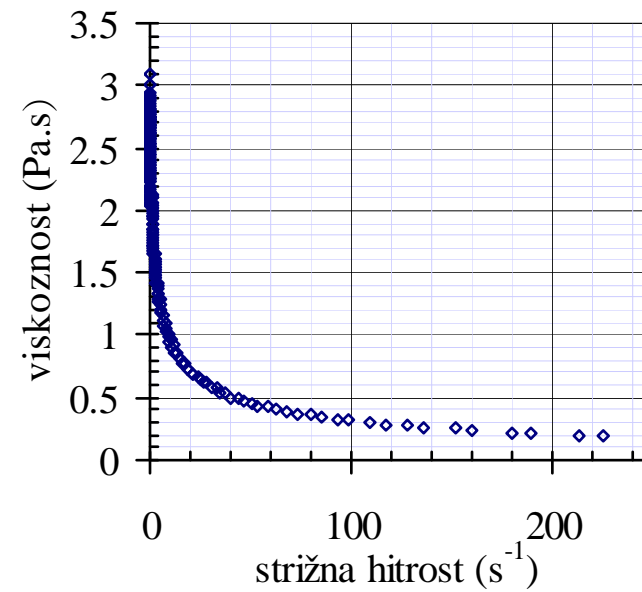
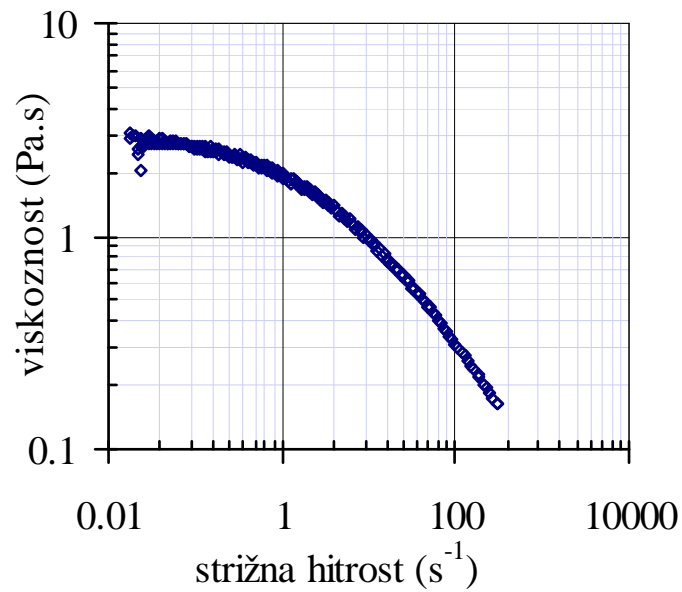
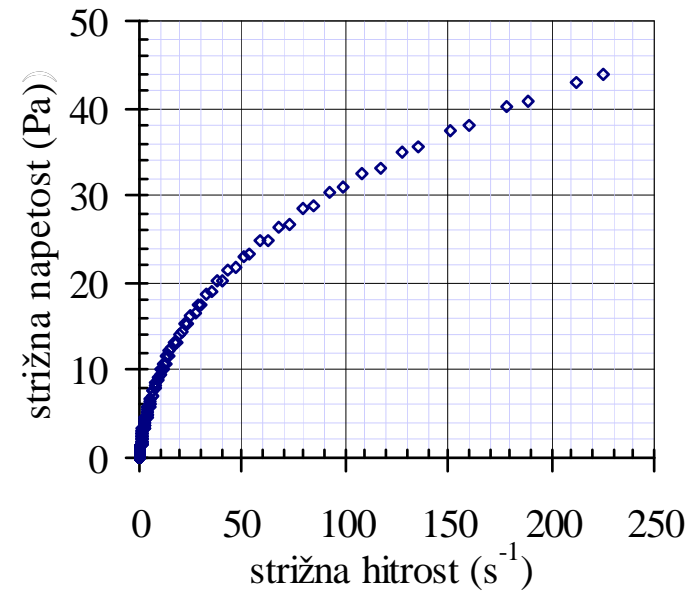
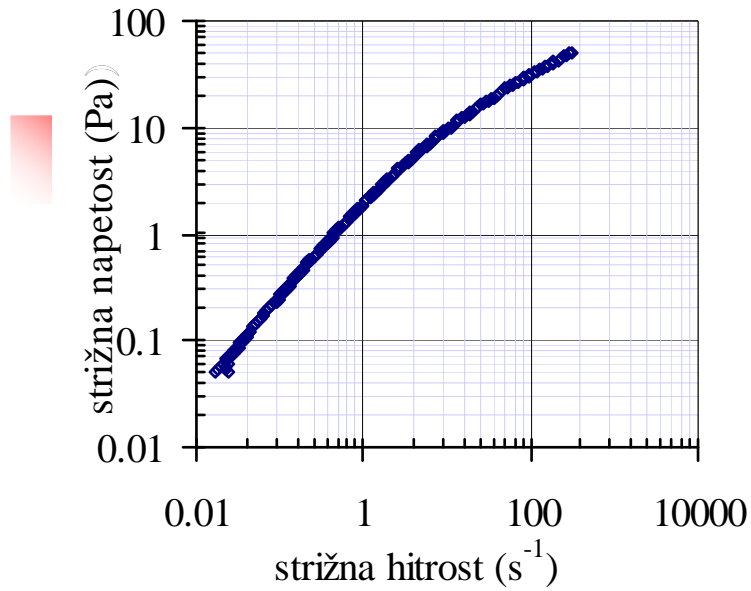
V splošnem viskoznost realnih tekočin odvisna od strižnih pogojev pogosto pa tudi do časa delovanja striga in predhodne strižne zgodovine

Strižno odvisno obnašanje tekočin:  $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = f(\tau)$

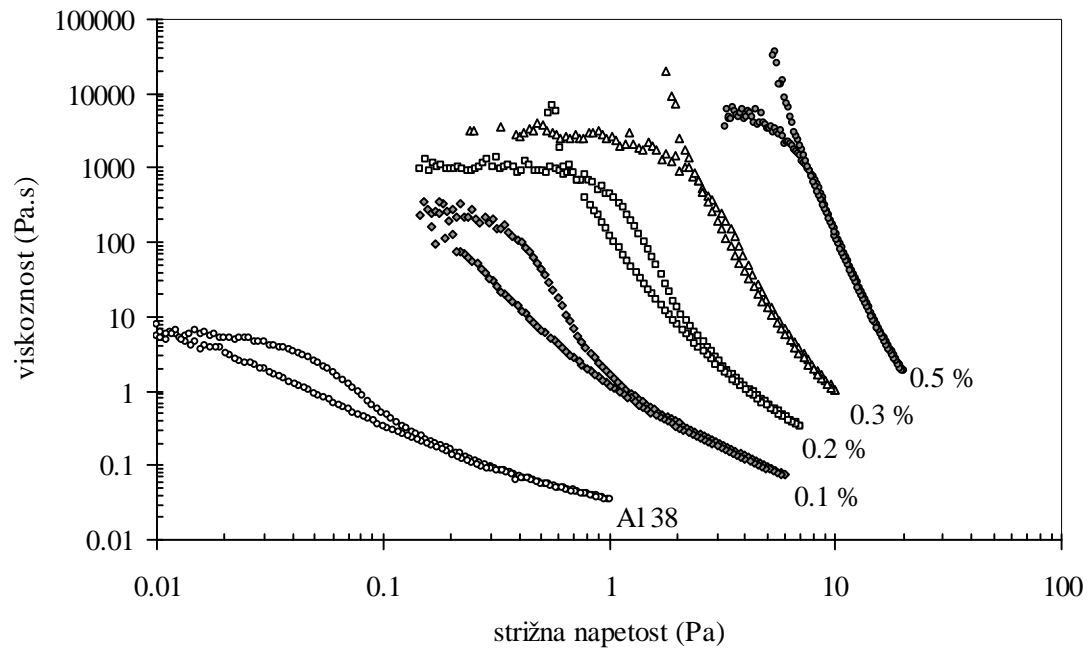


# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

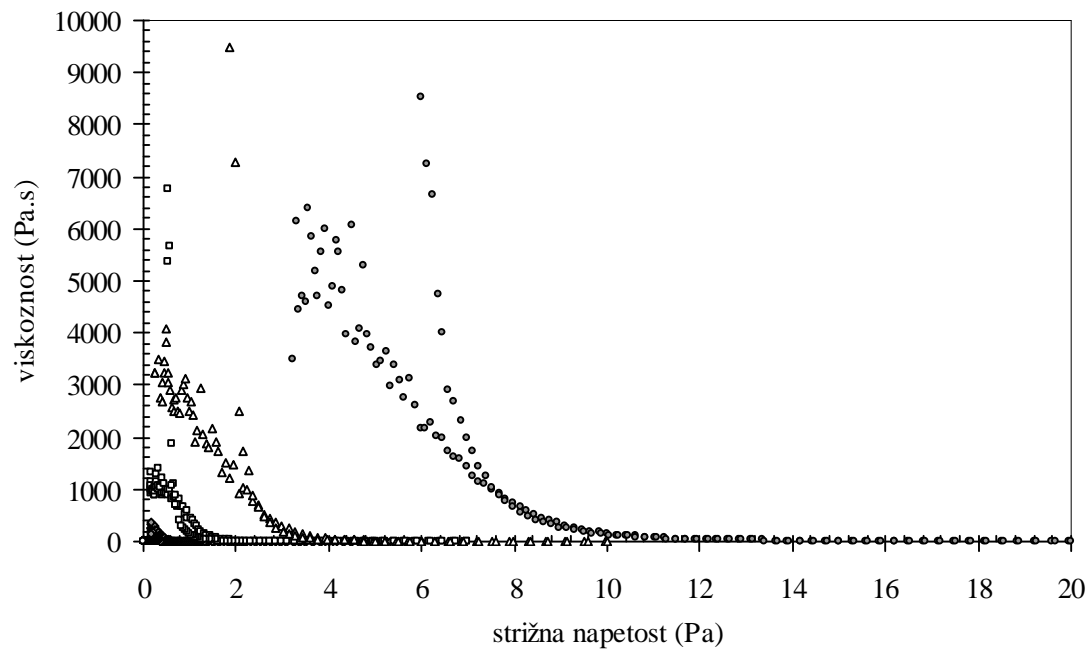
Tokovne krivulje:risanje reoloških grafov



# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN



Tokovne krivulje:  
risanje reoloških grafov



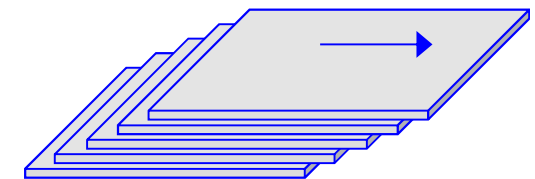
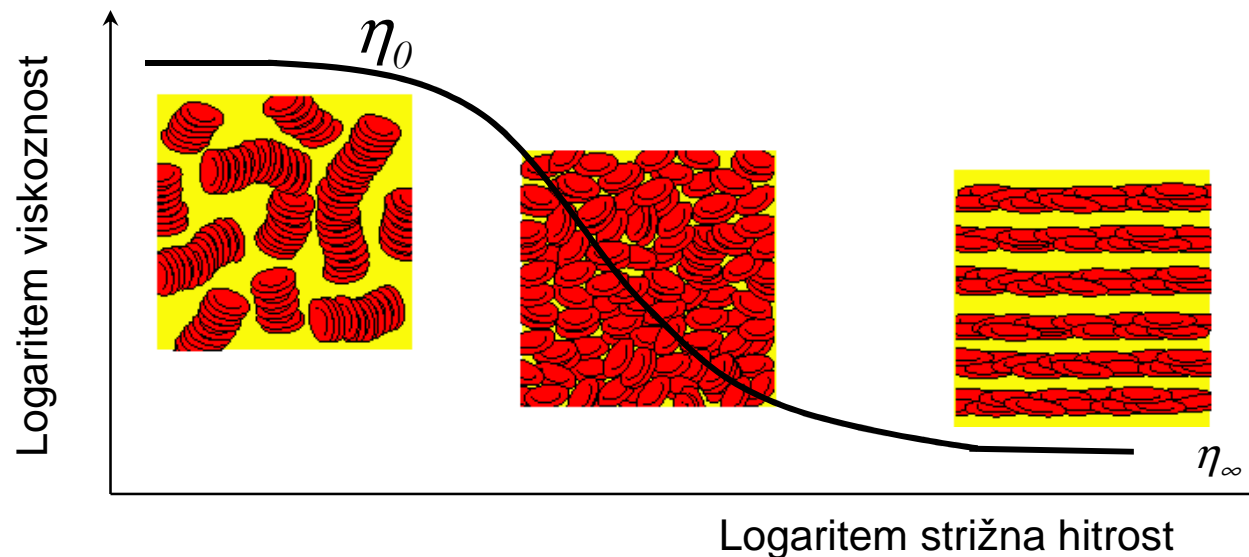
## Psevdoplastično obnašanje

### Strižno odvisno upadanje viskoznosti

Realne tekočine lahko izkazujejo strižno odvisno upadanje viskoznosti (shear thinning)

Urejanje rdečih krvničk vzorca krvi pod vplivom strižne sile.

- (a) nizkie strižne hitrosti ( $\eta_0$ ), rdeče krvničke v agregatih, deformabilnost agregatov,
- (b) srednje strižne hitrosti, agregati postopoma razpadajo, viskoznost upada z naraščanjem strižne sile,
- (c) visoke strižne hitrosti, krvna telesca se plastovito uredijo v smeri strižnega toka, viskoznost se ne spreminja ( $\eta_\infty$ ).



$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m}$$



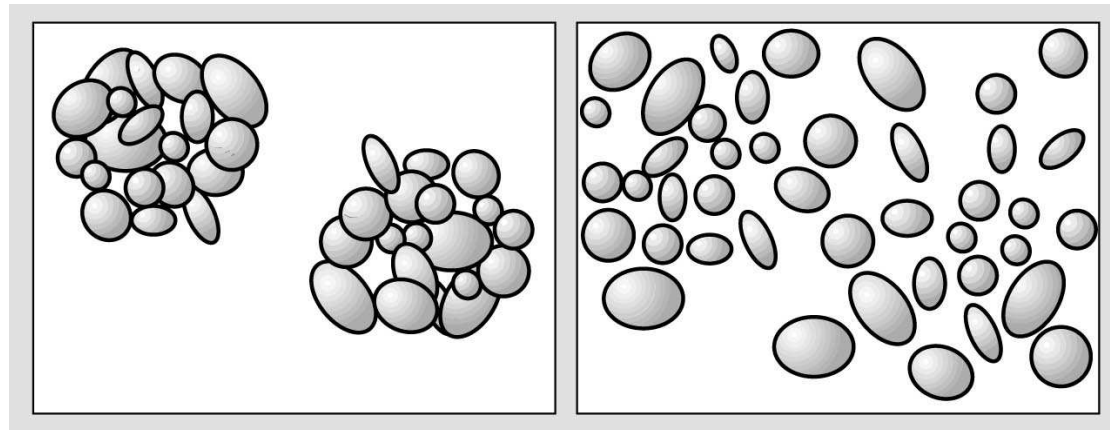
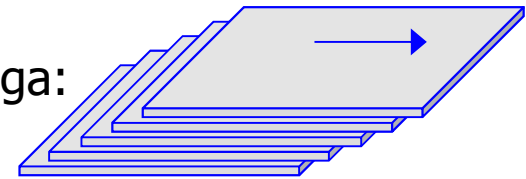
## Strižno odvisno upadanje viskoznosti

### Tokovno obnašanje suspenzije pod vplivom strižnih sil

Delci v  
suspenziji

v mirovanju:  
visoka viskoznost

pod vplivom striga:  
nižja viskoznost



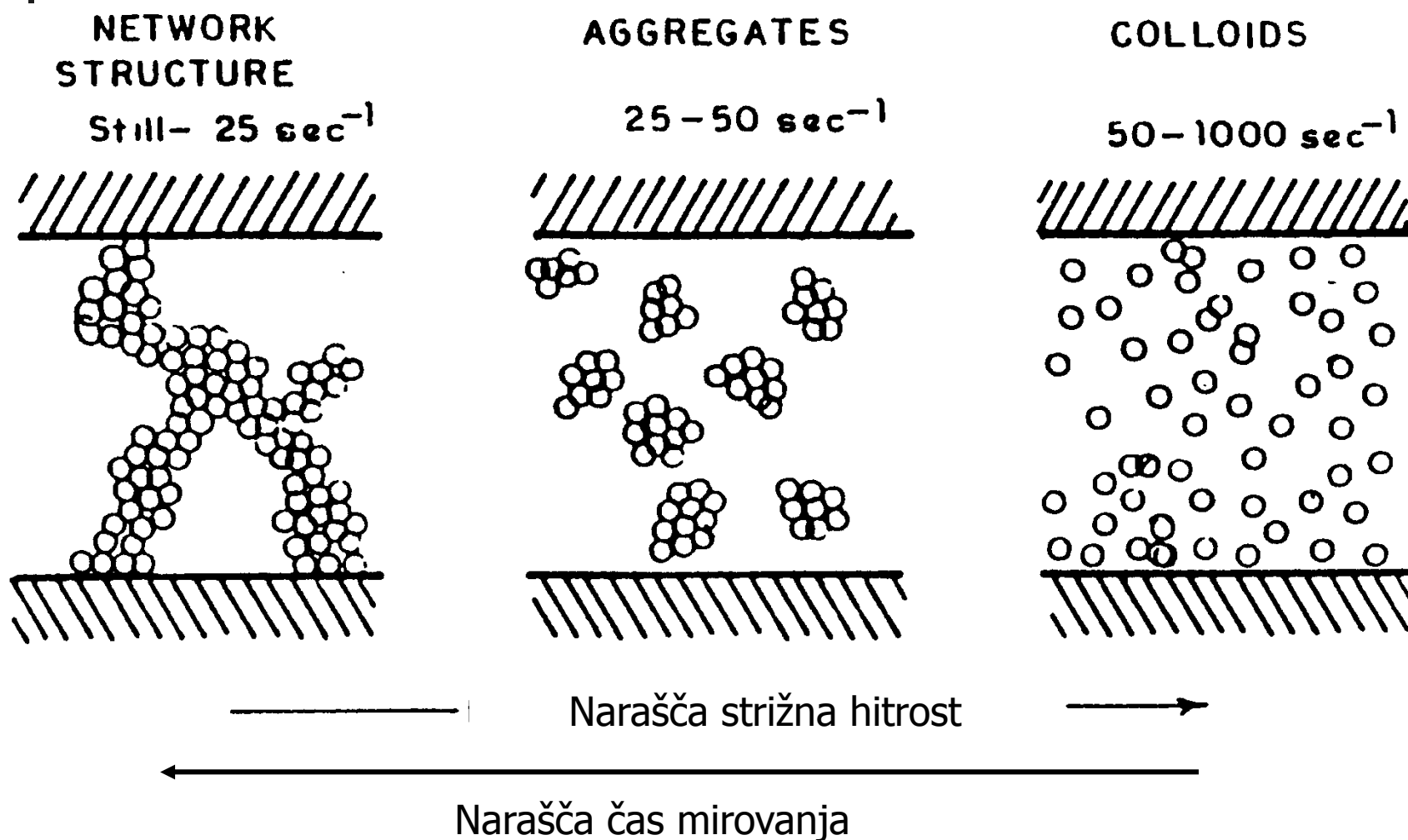
Majhni primarni delci tvorijo aglomerate (večji sekundarni delci). Obdani so z delom tekočine, ki jih imobilizira

Aglomerati razpadejo v manjše in nazadnje v primarne delce, tekoča disperzija ni omejena in lažje teče



## Strižno odvisno upadanje viskoznosti

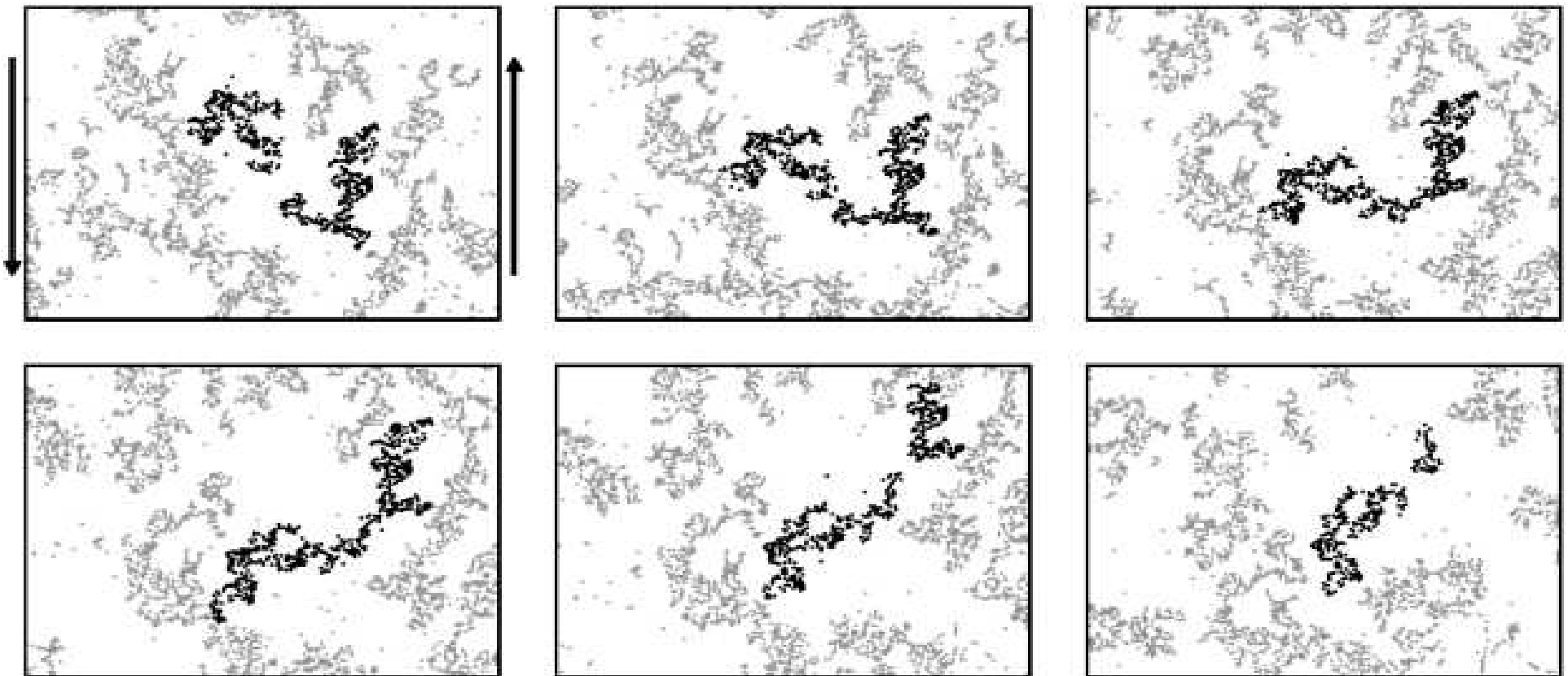
Tokovno obnašanje suspenzije pod vplivom strižnih sil



## Strižno odvisno upadanje viskoznosti

### Tokovno obnašanje suspenzije pod vplivom strižnih sil

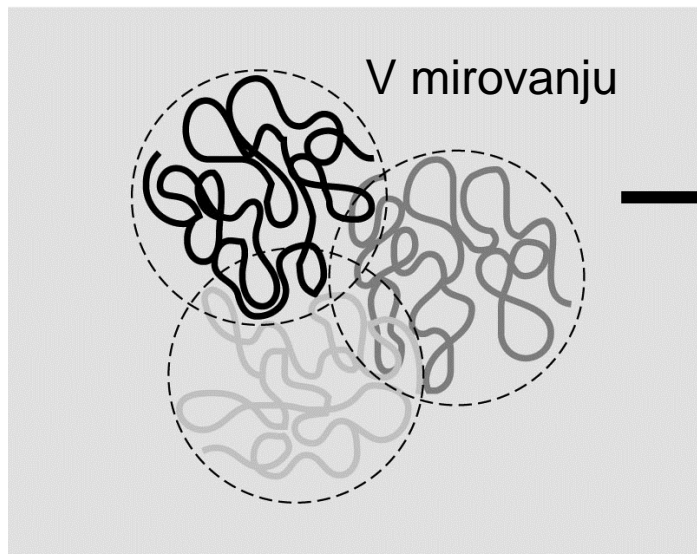
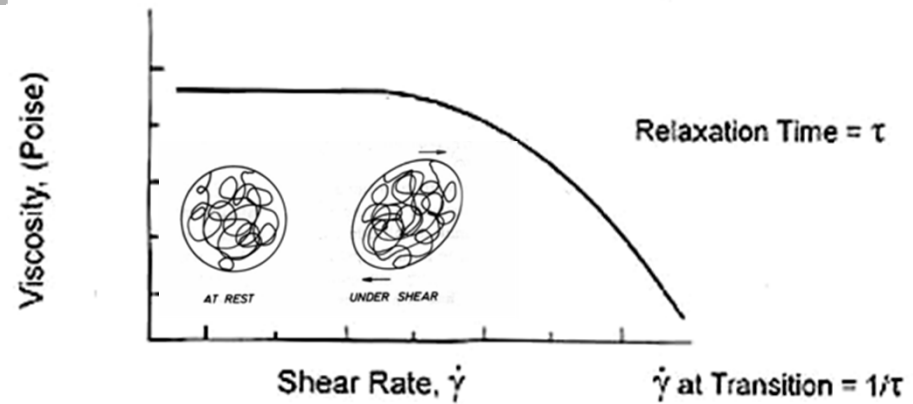
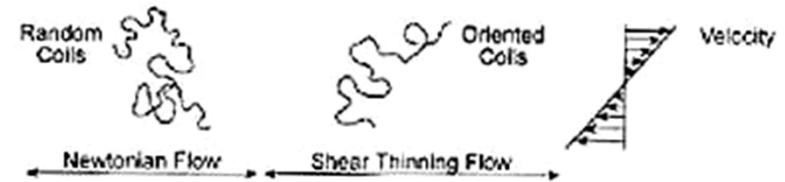
Complex floc motion and interaction during flow in a 2D dispersion of PS particles at decane/water interface



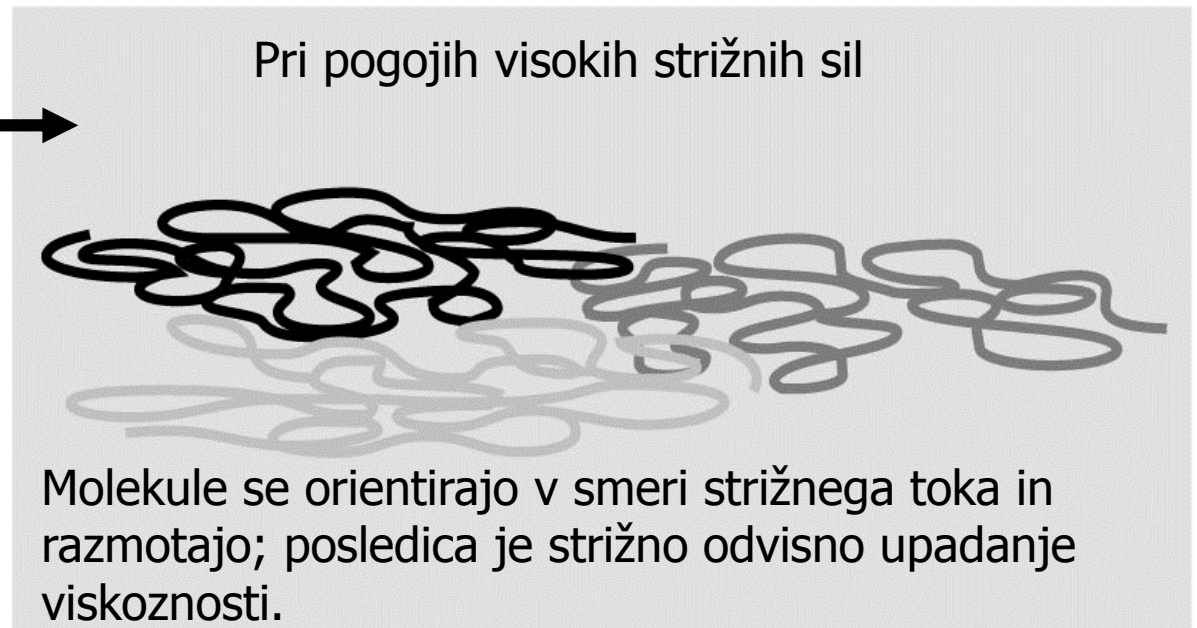
## Strižno odvisno upadanje viskoznosti



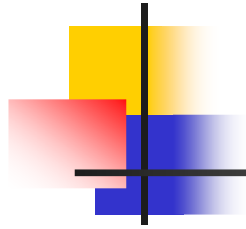
Polimerne molekule



Zvite in prepletene



## Strižno odvisno upadanje viskoznosti

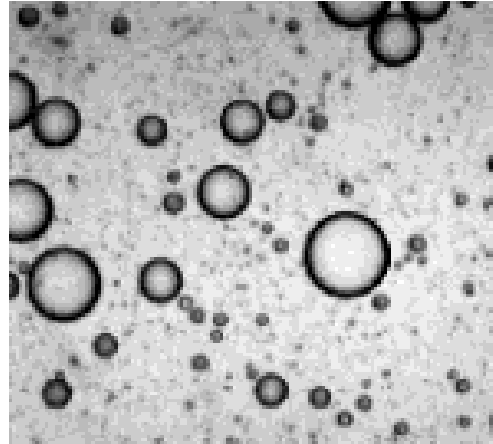


Emulzije

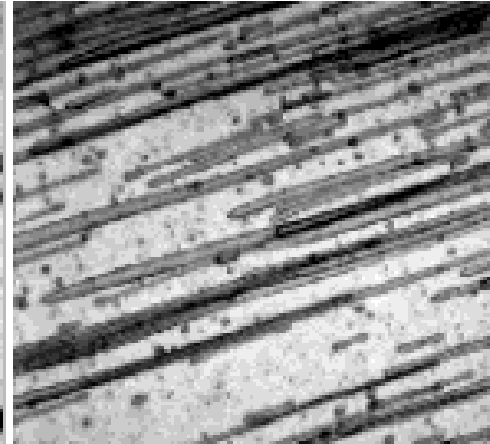
Dispergirane  
kapljice so  
sferične oblike

v mirovanju:  
visoka viskoznost

pod vplivom striga:  
nižja viskoznost



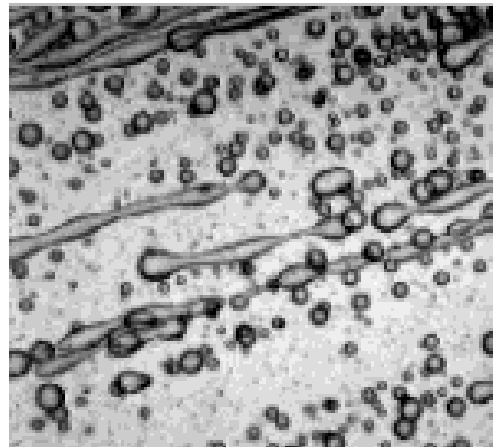
(a)



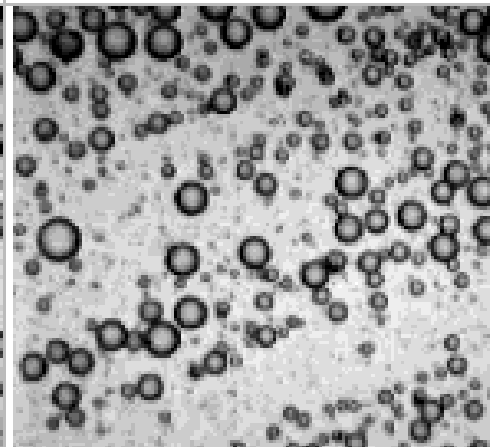
(b)

kapljice se  
deformirajo in  
sobijo obliko  
“elipse”.

Časovno  
odvisno  
izgrajevanje  
emulzije



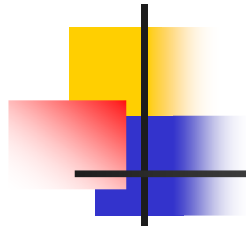
(c)



(d)

Po prenehanju  
delovanja striga  
kapljice ponovno  
zavzamejo  
sferično obliko

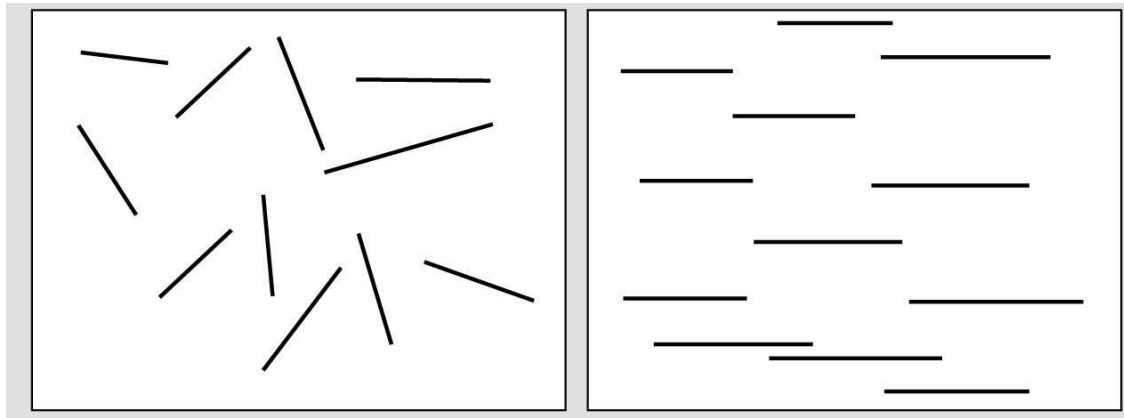
## Strižno odvisno upadanje viskoznosti



v mirovanju:  
visoka viskoznost

pod vplivom striga:  
nižja viskoznost

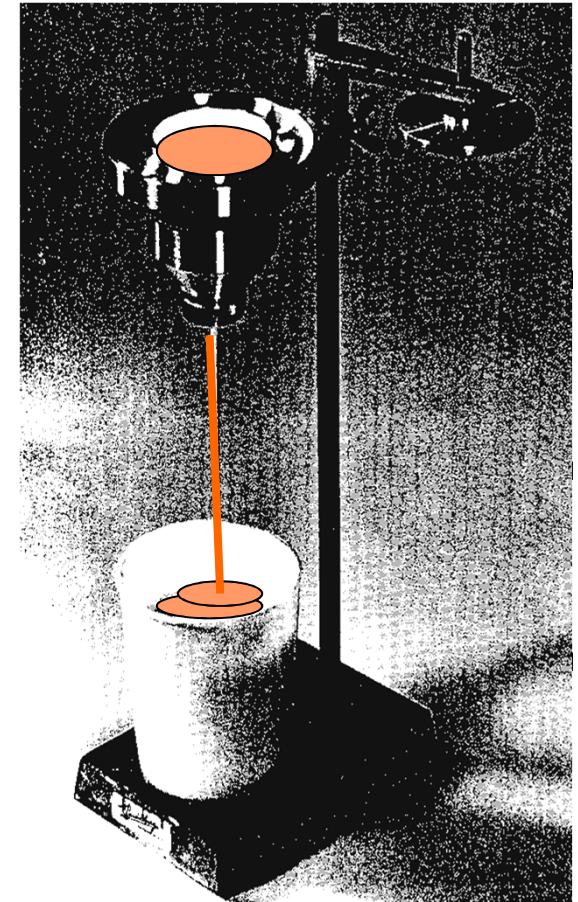
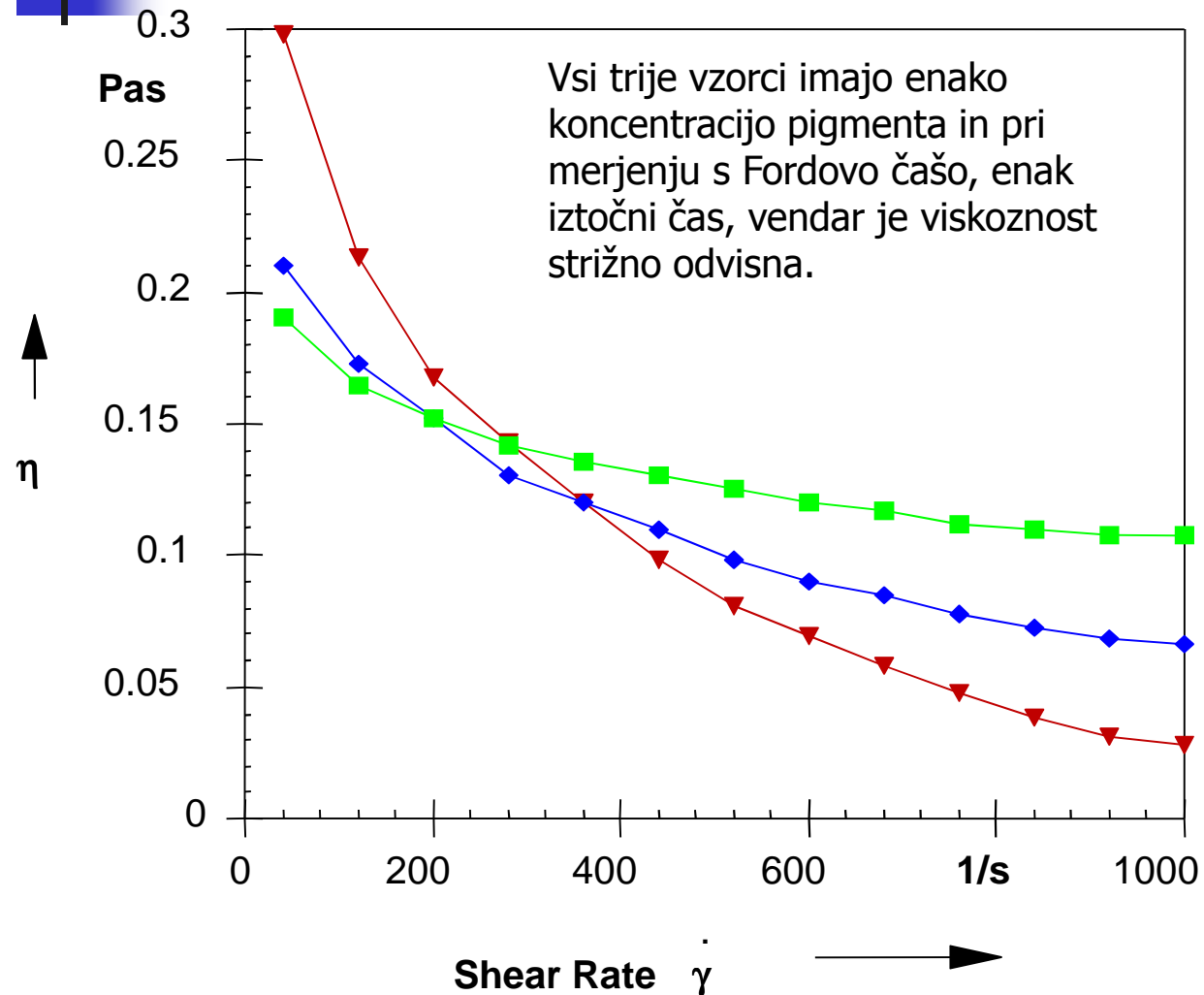
Suspenzije  
paličastih ali  
ploščatih  
delcev



Če ni interakcij med  
delci so ti naključno  
razporejeni

Delci se orientirajo v  
smeri toka

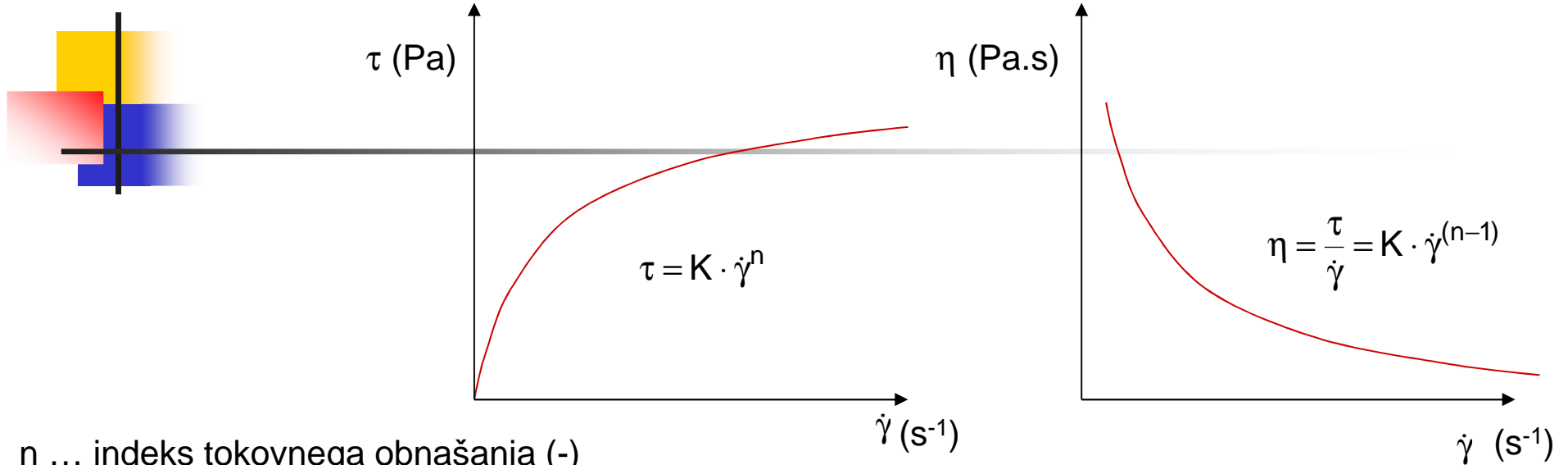
## Primeri strižno odvisnega upadanja viskoznosti



# REOLOŠKI MODELI

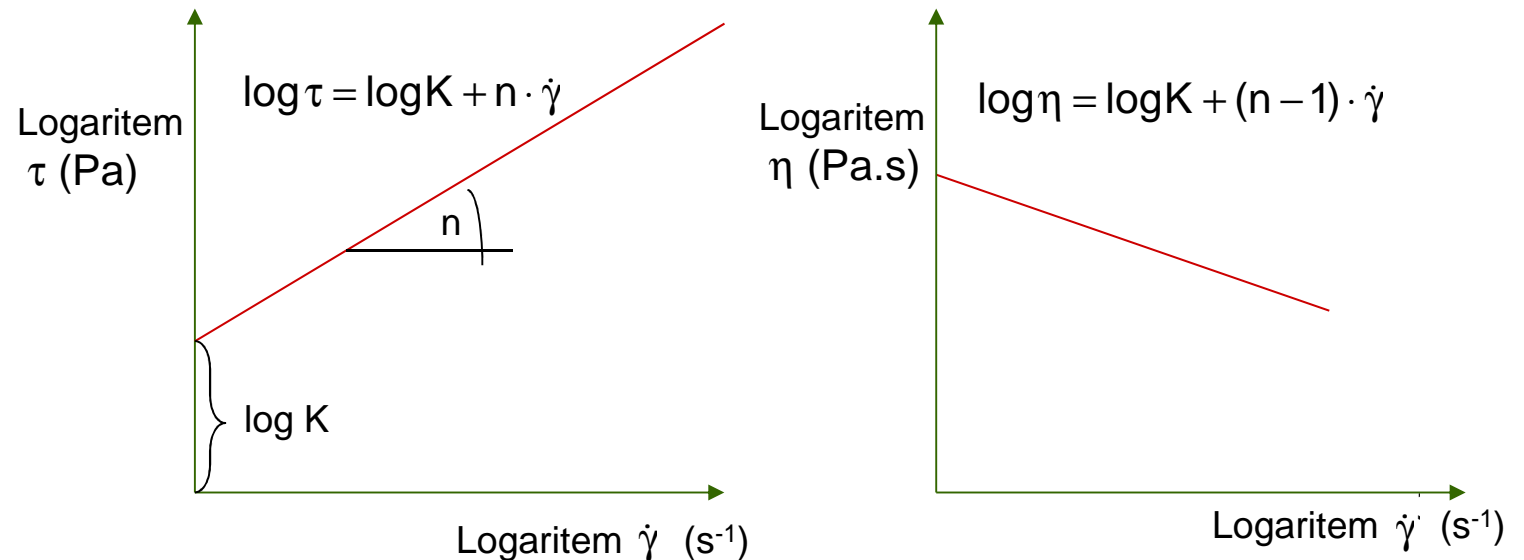
## Psevdoplastično obnašanje

potenčna zveza (power law - Ostwald de Weale)



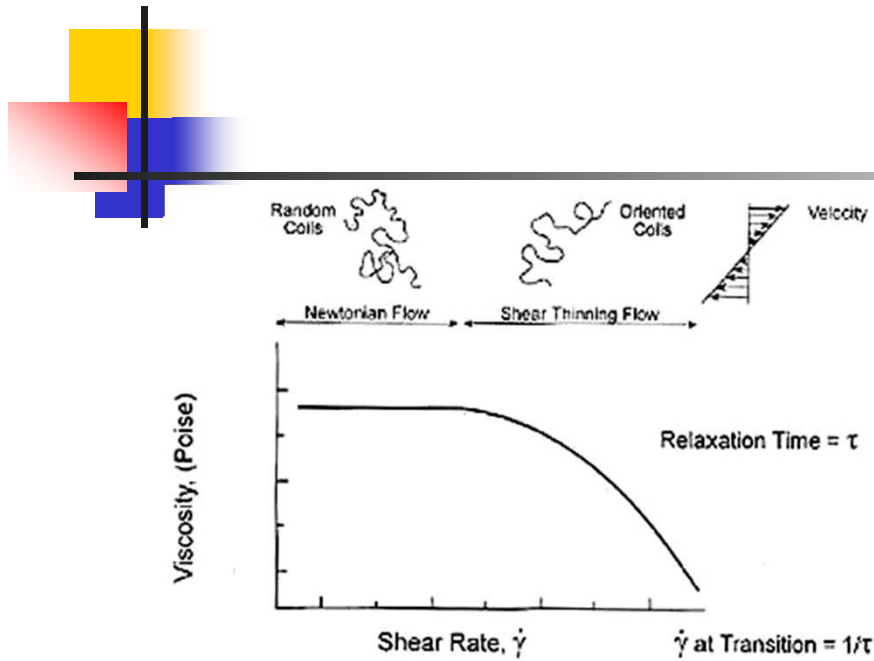
n ... indeks tokovnega obnašanja (-)

K ... indeks konsistence (Pa)

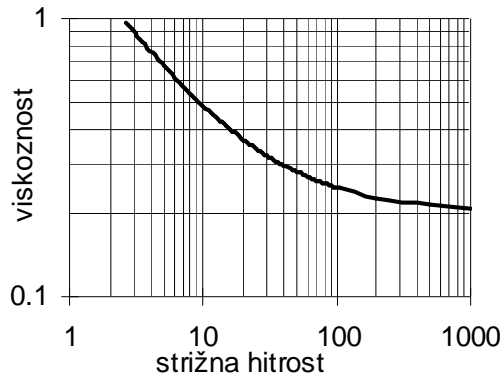
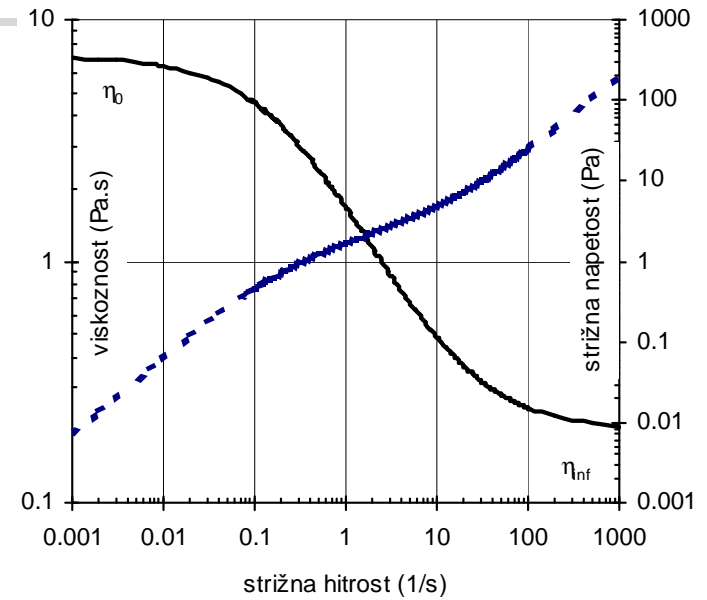


# Pseudoplastično obnašanje

# REOLOŠKI MODELI



Cross: 
$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m}$$



Sisko

$$\eta = \eta_\infty + K_1 \dot{\gamma}^{n-1}$$



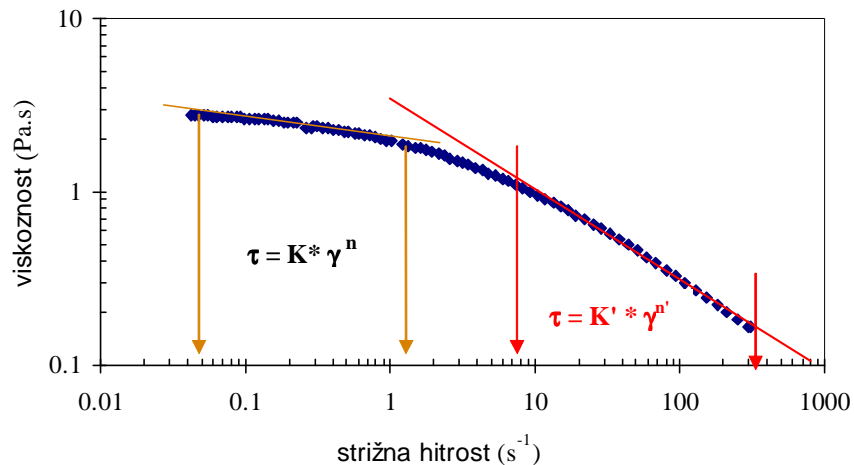
Power law

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$$



# REOLOŠKI MODELI

## Pseudoplastično obnašanje



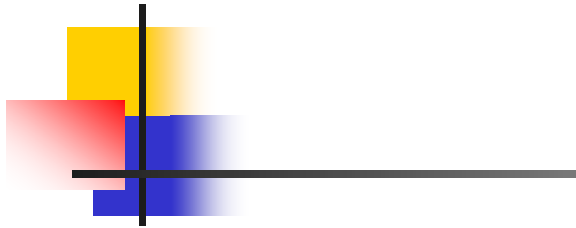
Power law :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \Rightarrow \tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \Rightarrow \eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

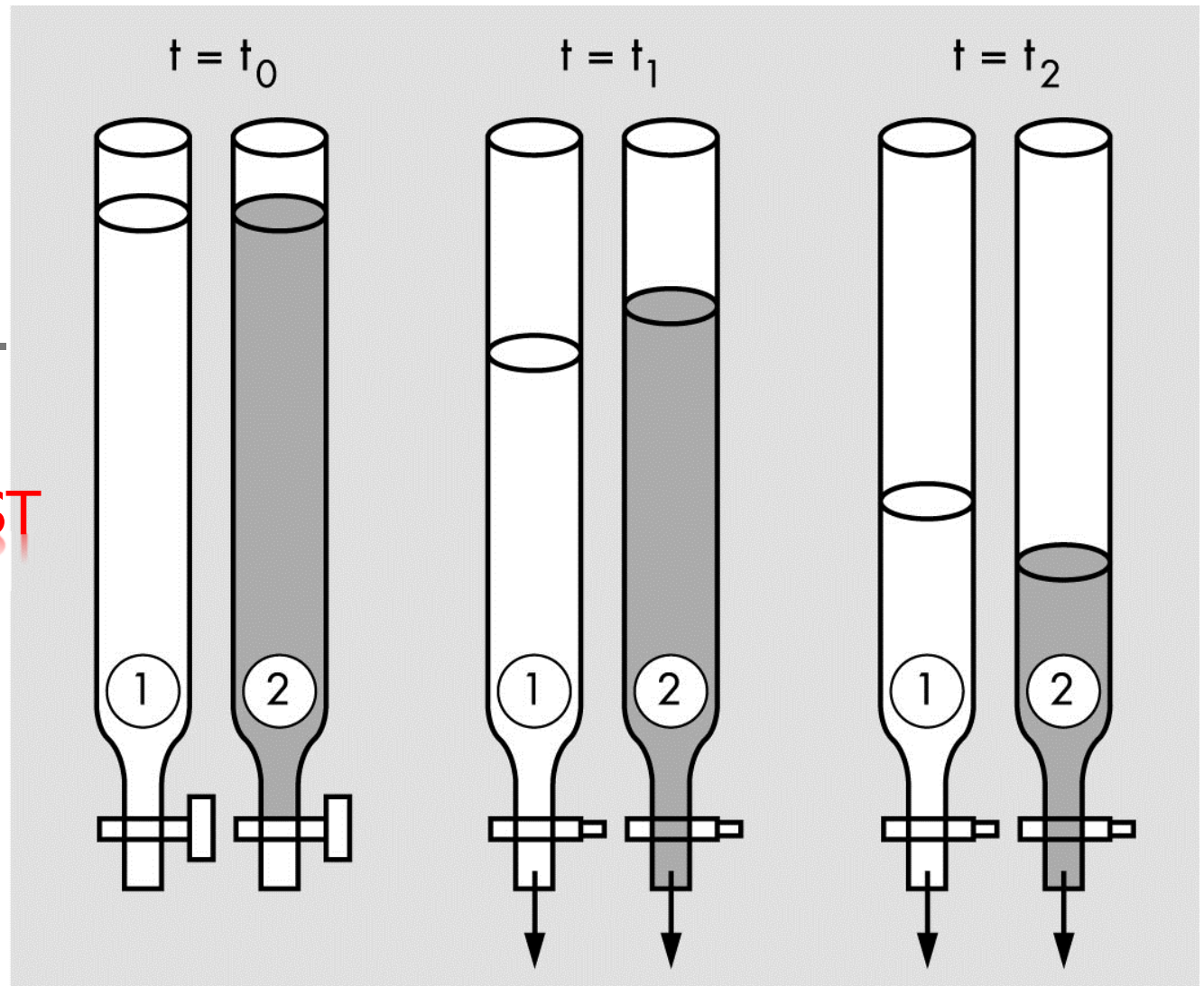
Parametra modela, K in n sta odvisna od območja strižnih hitrosti

$$\text{Cross: } \frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m}$$

$$\text{Sisko } \eta = \eta_{\infty} + K_1 \dot{\gamma}^{n-1}$$



# DOUBLE-TUBE TEST



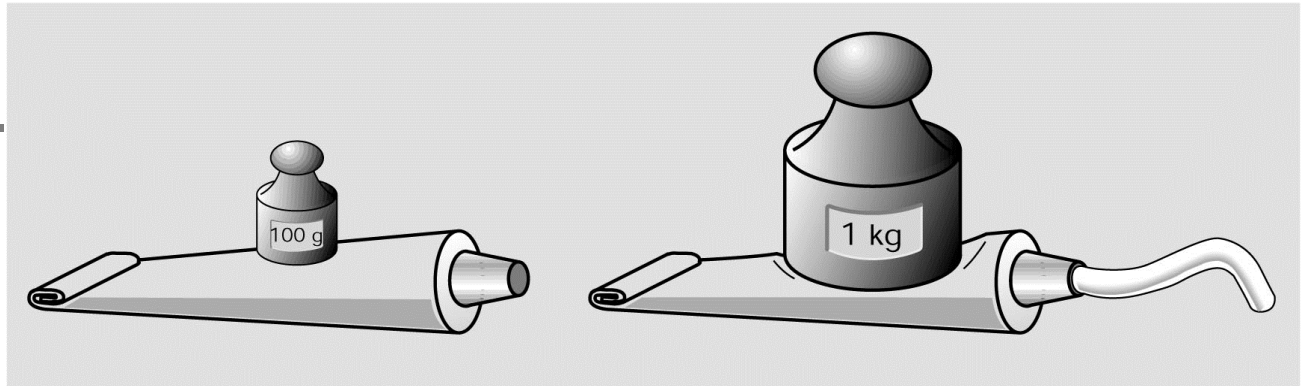
- 1) Vodna raztopina metil celuloze (viskoznost strižno upada)
- 2) Mineralno olje (idealna viskozna tekočina)

# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

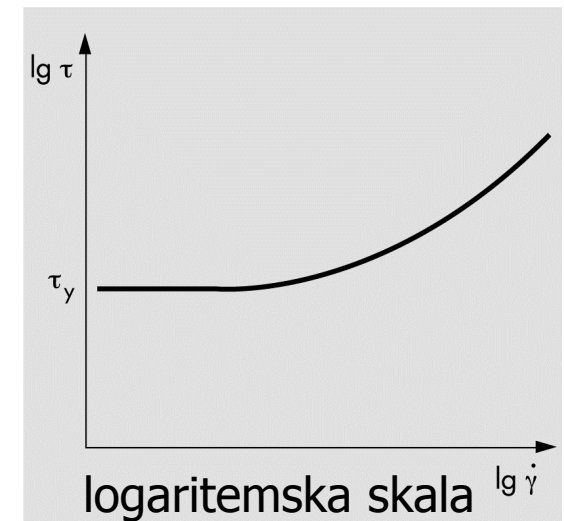
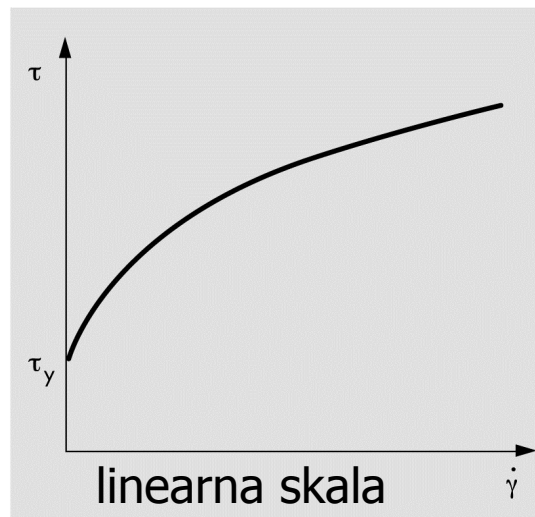
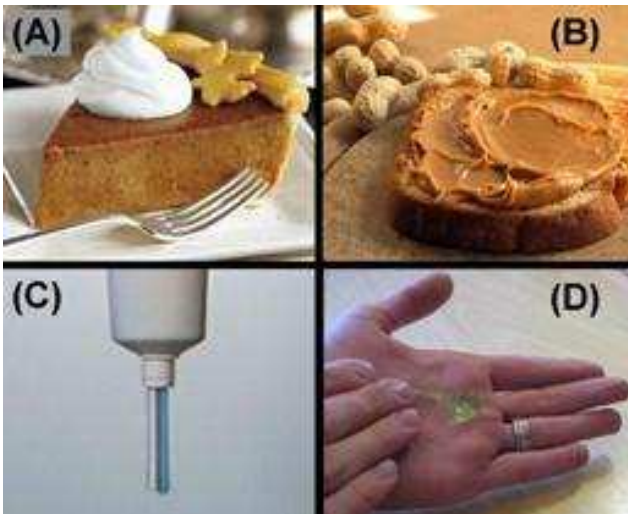
## YIELD POINT

Yield stress –  
mejna napetost

Plastično tokovno  
obnašanje

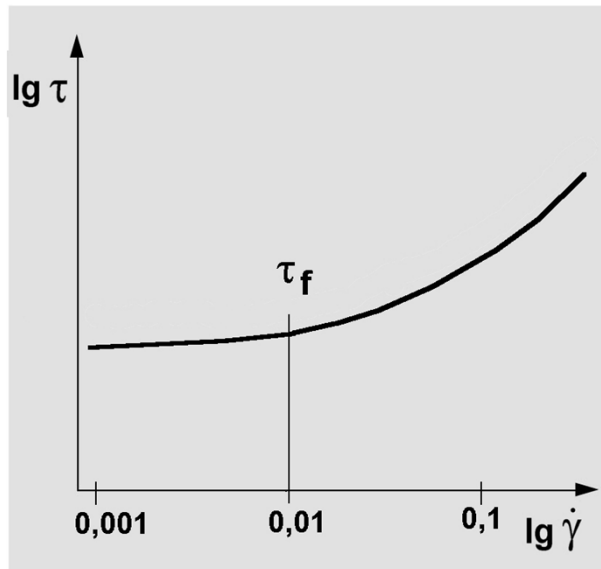


Mejna točka je limitna vrednost strižne napetosti, pri kateri tekočina ne teče.

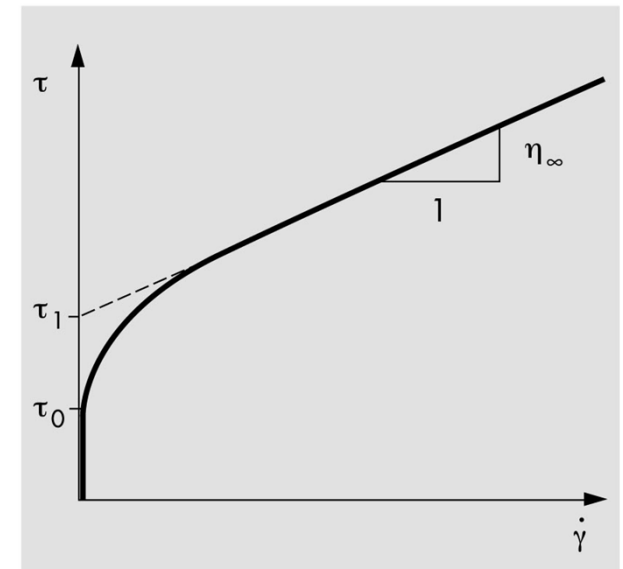
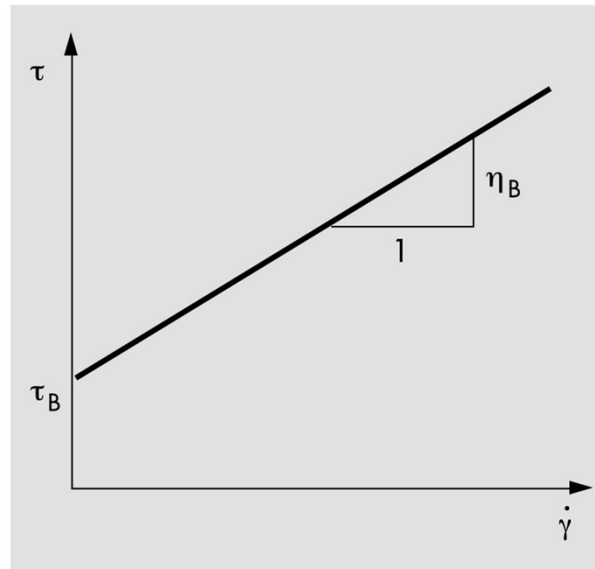


# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Plastično tokovno obnašanje



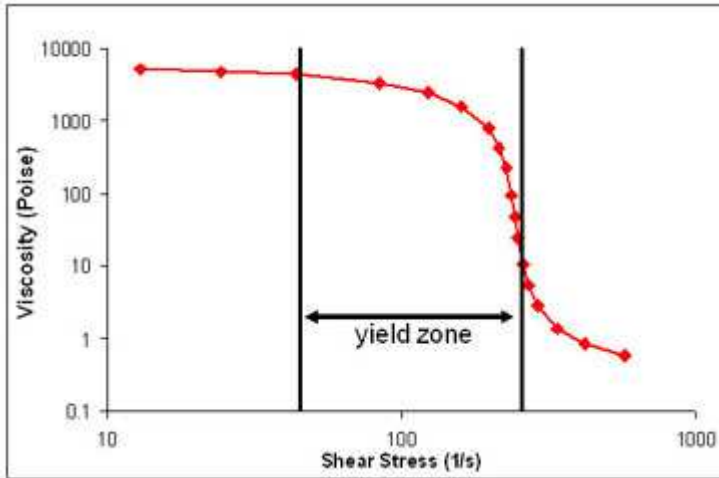
Mejna napetost v območju nizkih stružnih hitrosti: npr. pri  $= 0,01 \text{ s}^{-1}$



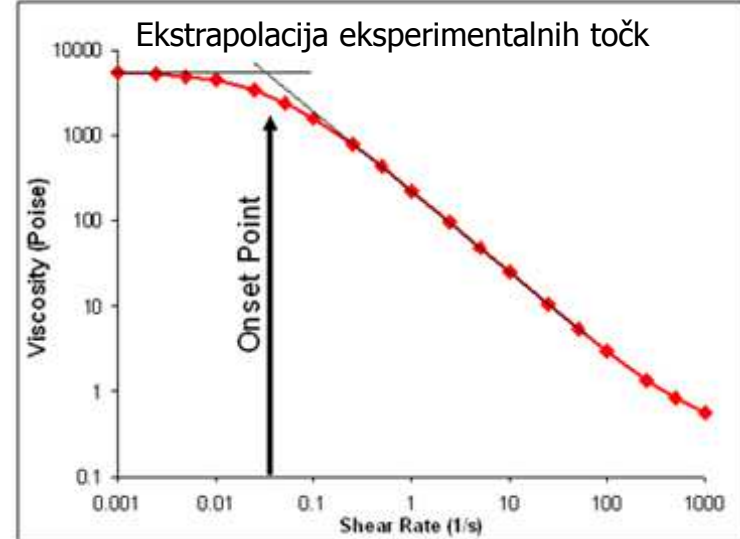
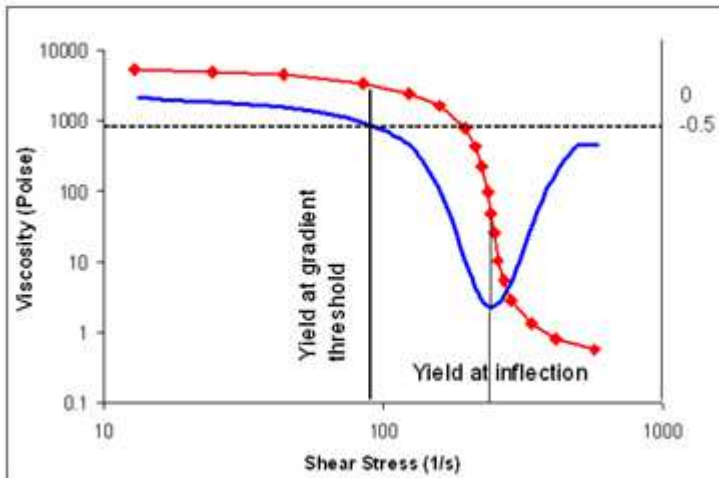
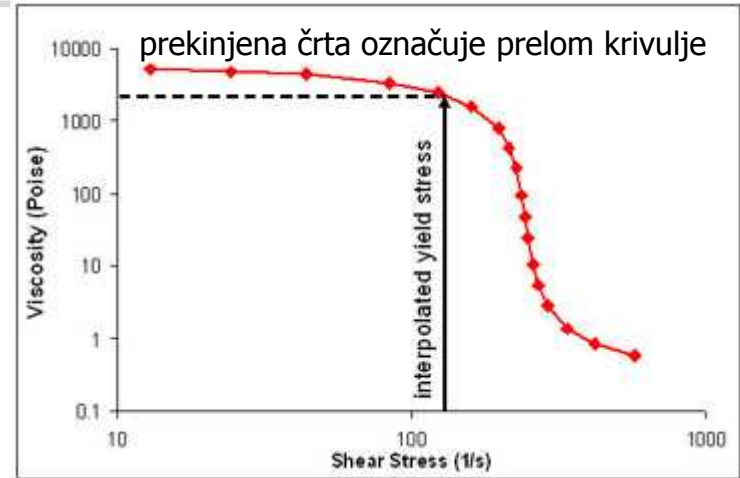
## Eksperimentalna opredelitev mejne napetosti

Na osnovi krivulje viskoznosti je mejno napetost težko opredeliti enolično

Logaritem strižne napetosti

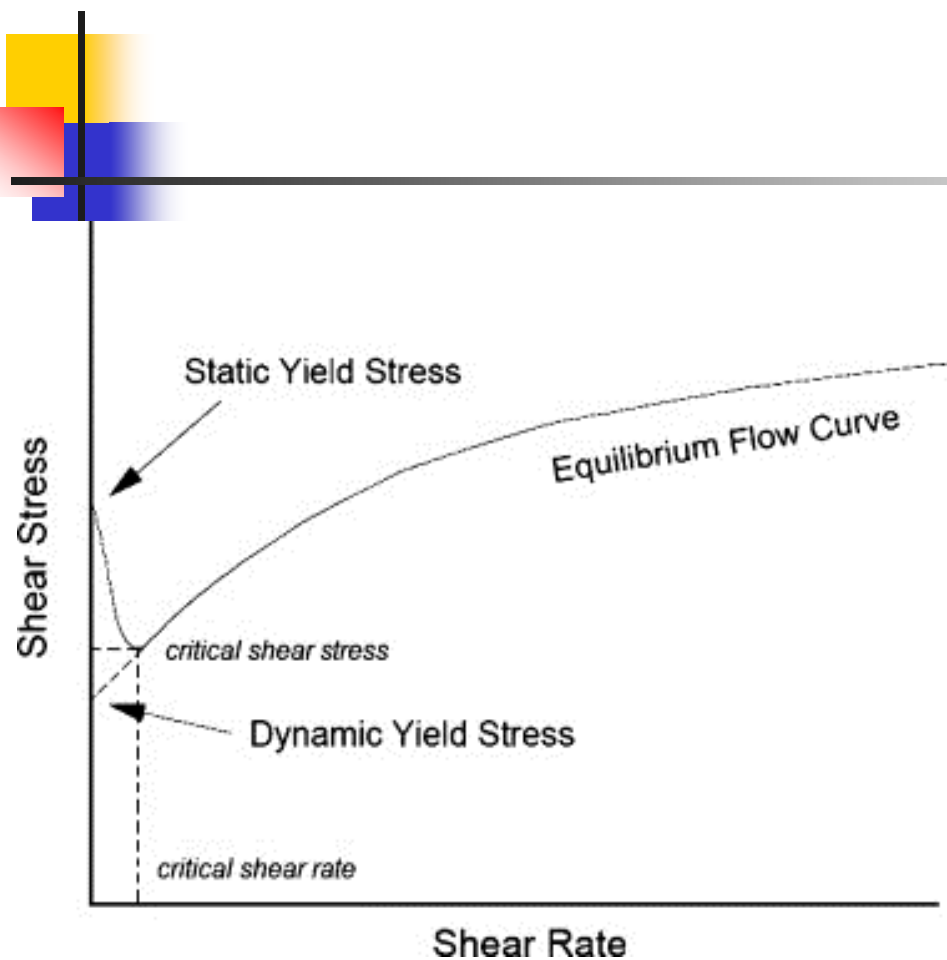


Logaritem strižne hitrosti

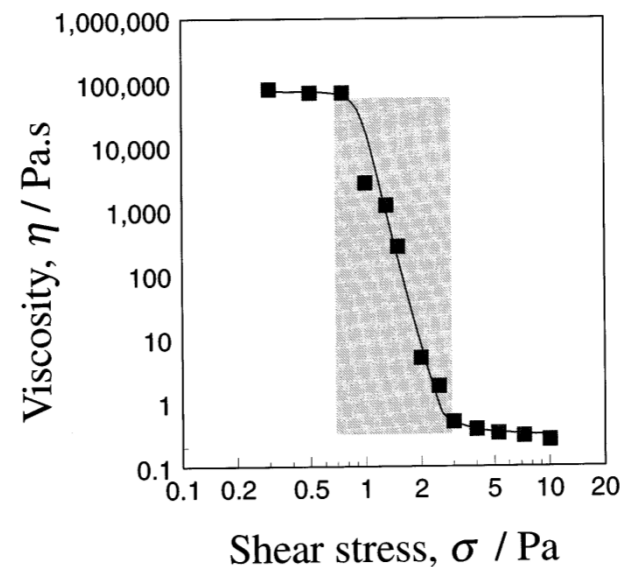


metoda preloma krivulje in točke prevoja

## Eksperimentalna opredelitev mejne napetosti



Vrednost mejne napetosti je odvisna tudi od načina izvedbe eksperimenta



# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## REOLOŠKI MODELI Plastično tokovno obnašanje

Bingham

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty} \dot{\gamma}$$

Herschel Bulkley

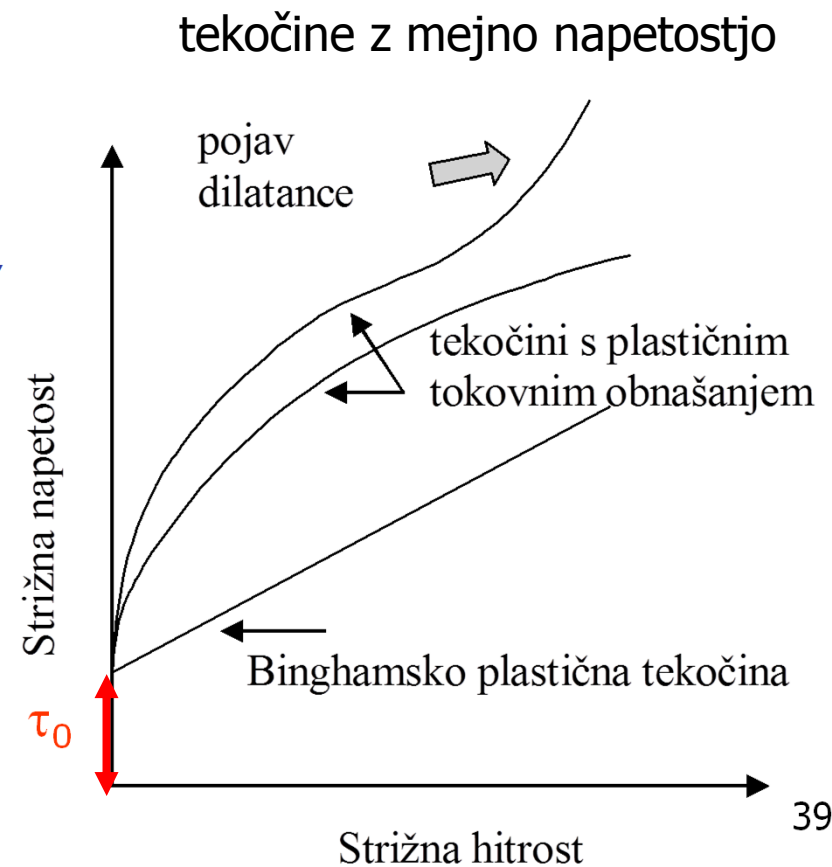
$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$$

Casson

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_{\infty} \dot{\gamma}}$$

Lapasin

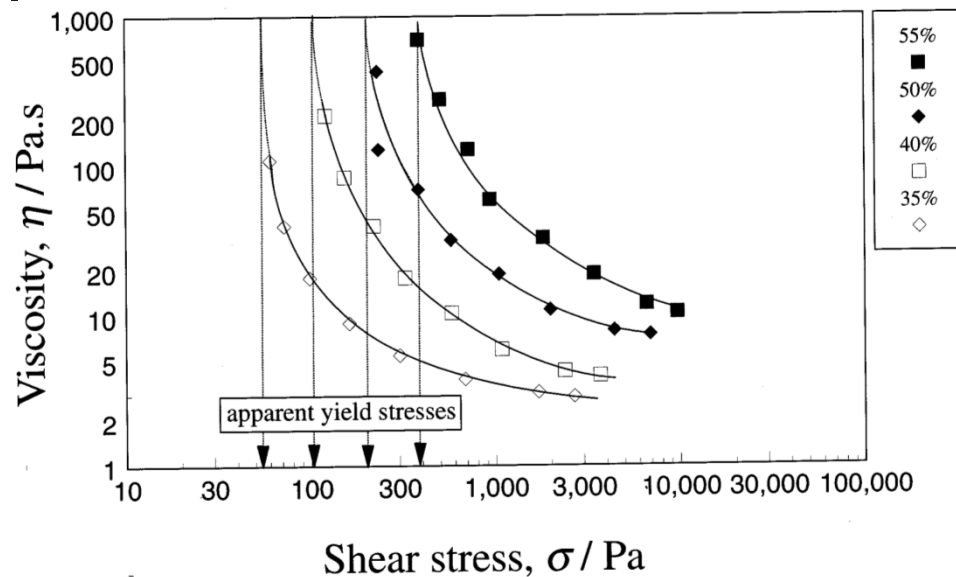
$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m} \dot{\gamma}$$





# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## REOLOŠKI MODELI **Plastično tokovno obnašanje**



$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma}$$

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_\infty \dot{\gamma}}$$

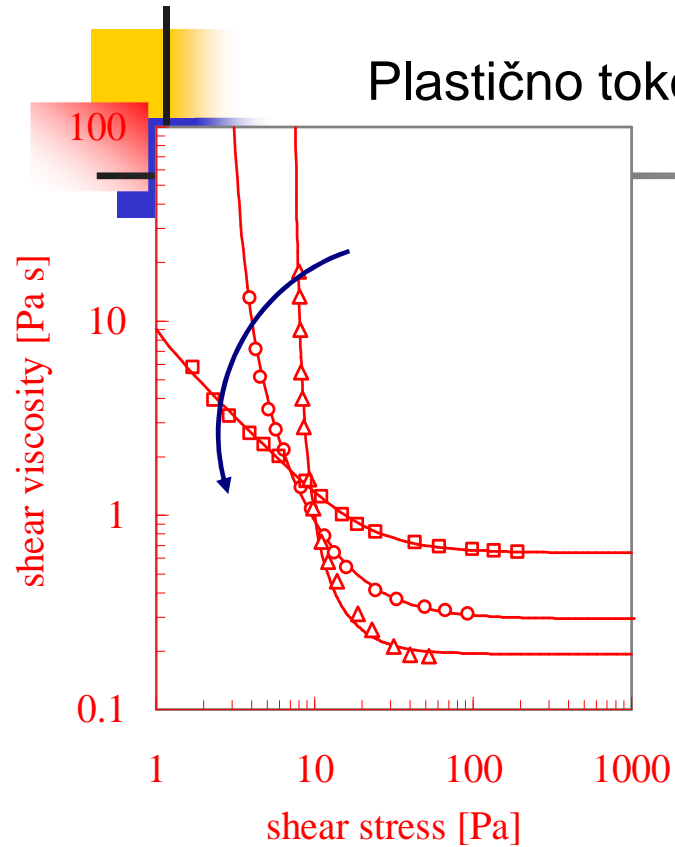
Mejno napetost lahko izračunamo z uporabo reoloških modelov, kot parameter modela.

(ekstrapolacija eksperimentalnih točk, ko gre strižna hitrost proti nič)

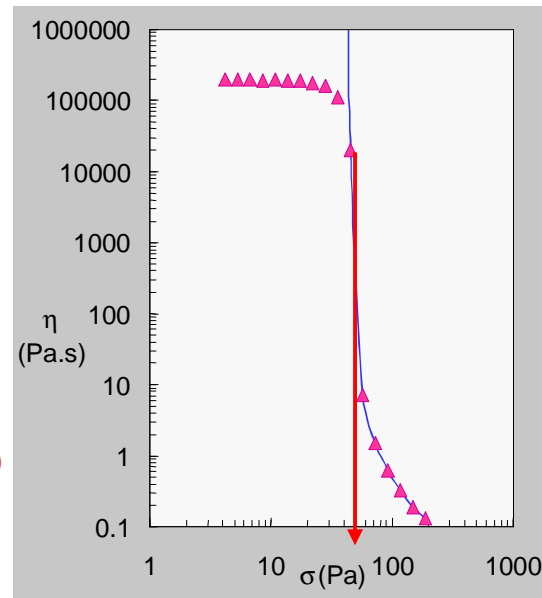


# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

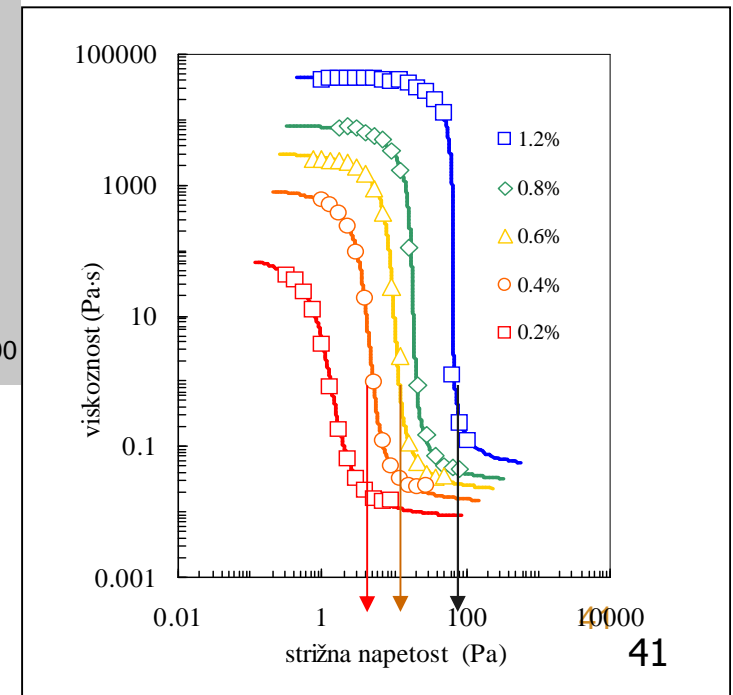
Plastično tokovno obnašanje: mejna napetost



Barva (HSC -  $\text{TiO}_2$ );  
 $F = 0.255$   
 $T = 20, 40, 60^\circ\text{C}$

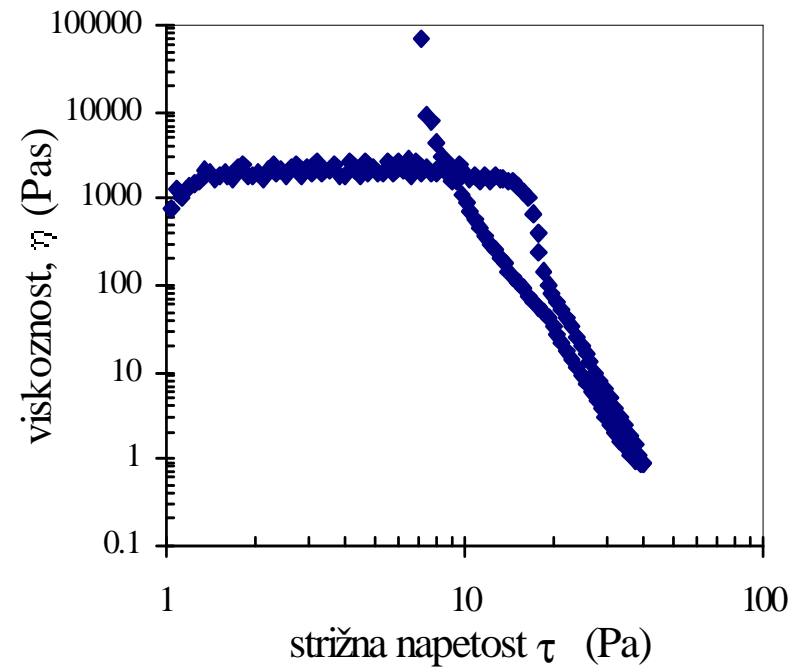
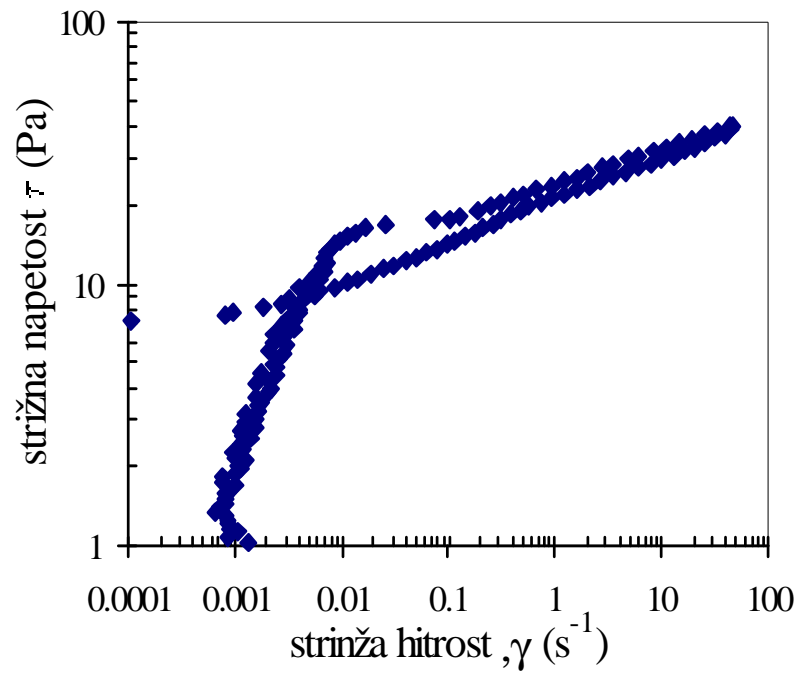


gel Carbopol 940



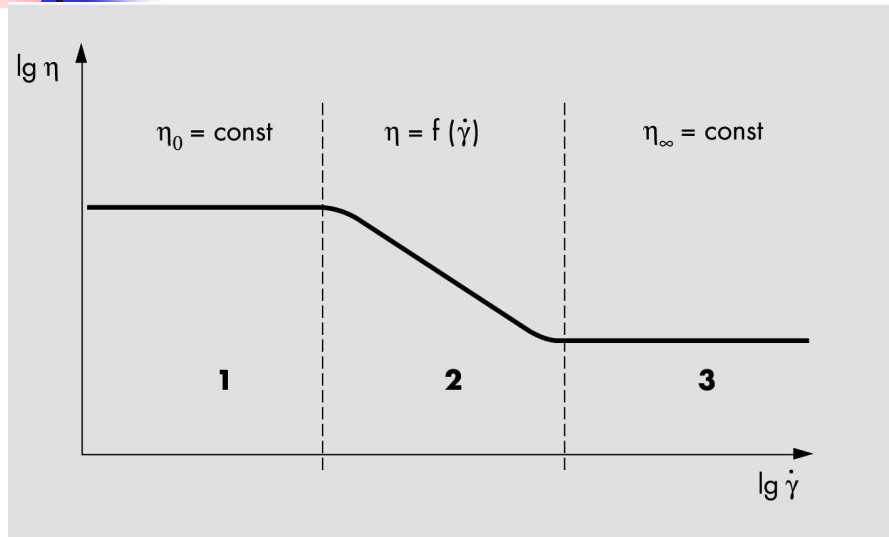
# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

Plastično tokovno obnašanje: mejna napetost



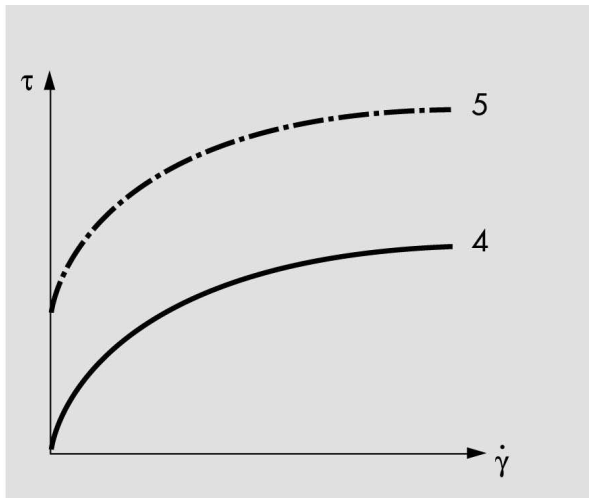
# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

Pseudoplastično in elastično tokovno obnašanje (mejna napetost)

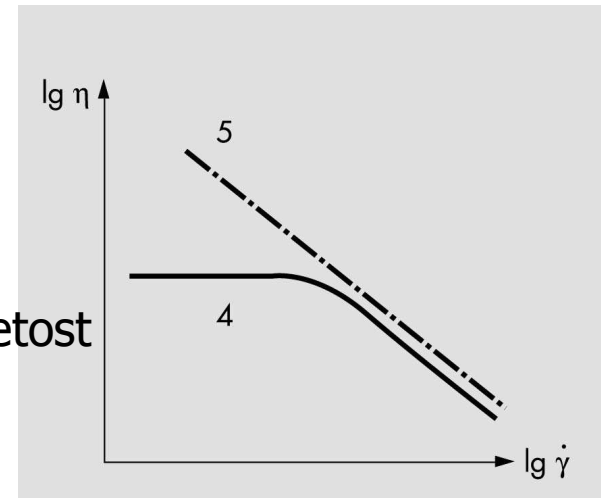


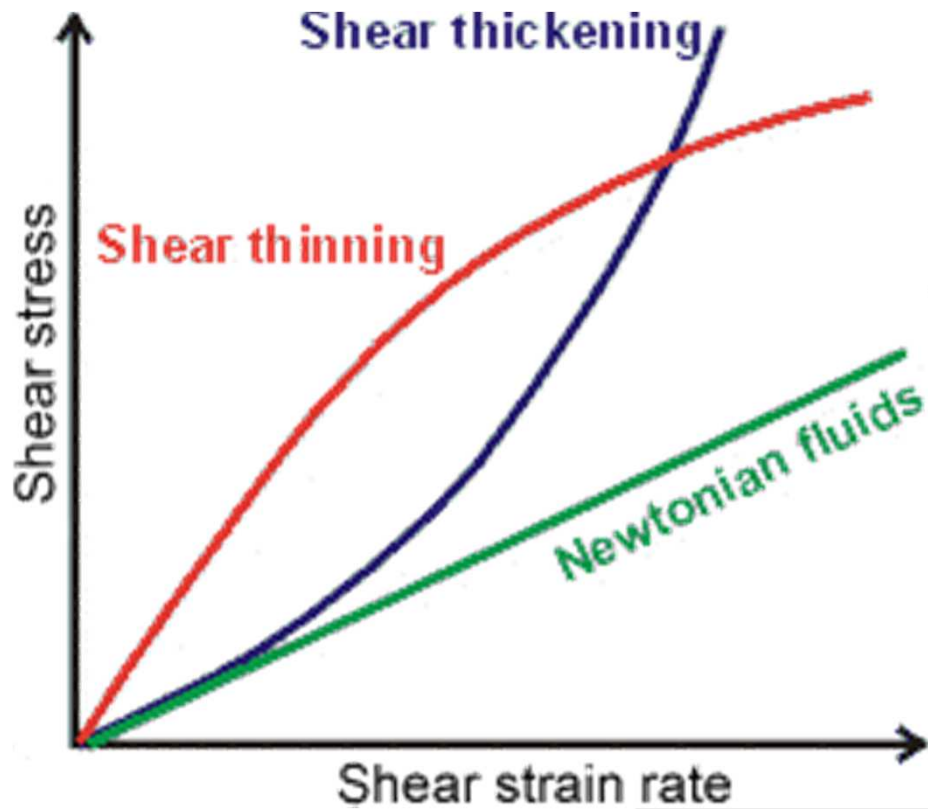
Funkcija viskoznosti v širokem območju strižnih hitrosti:

- 1: območje  $\eta_0$   
zero-shear viscosity
- 2: strižno odvisno upadanje  $\eta_\infty$   
viskoznosti (shear-thinning)
- 3: visoke strižne hitrosti  
infinite-shear viscosity



- 4: ni mejne napetosti
- 5: izkazuje mejno napetost

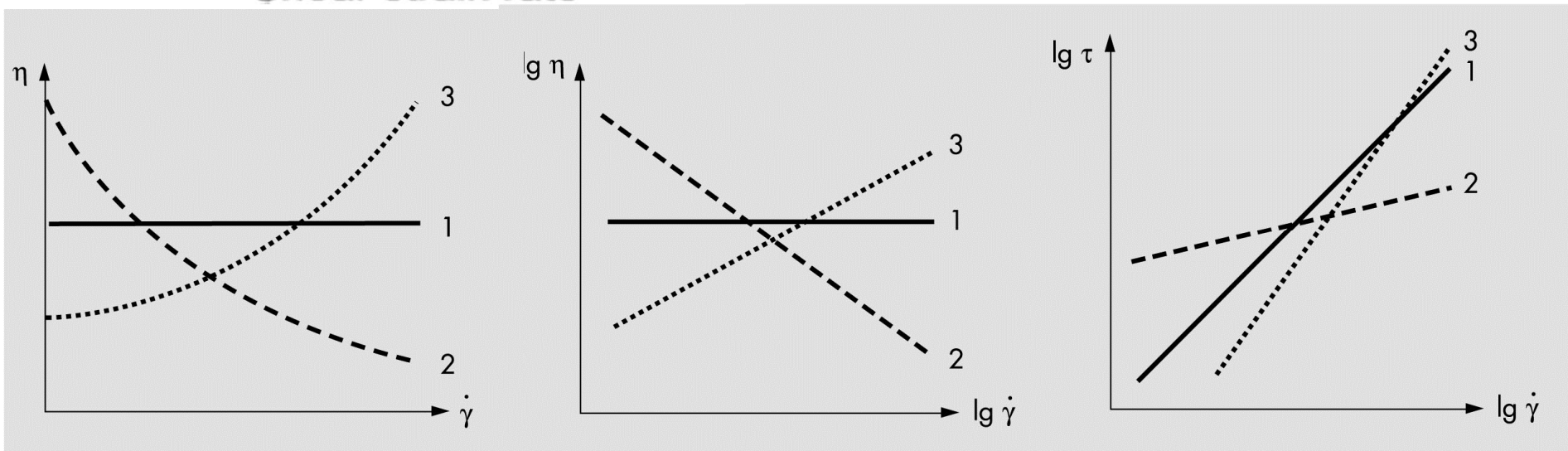




## Dilatantno tokovno obnašanje

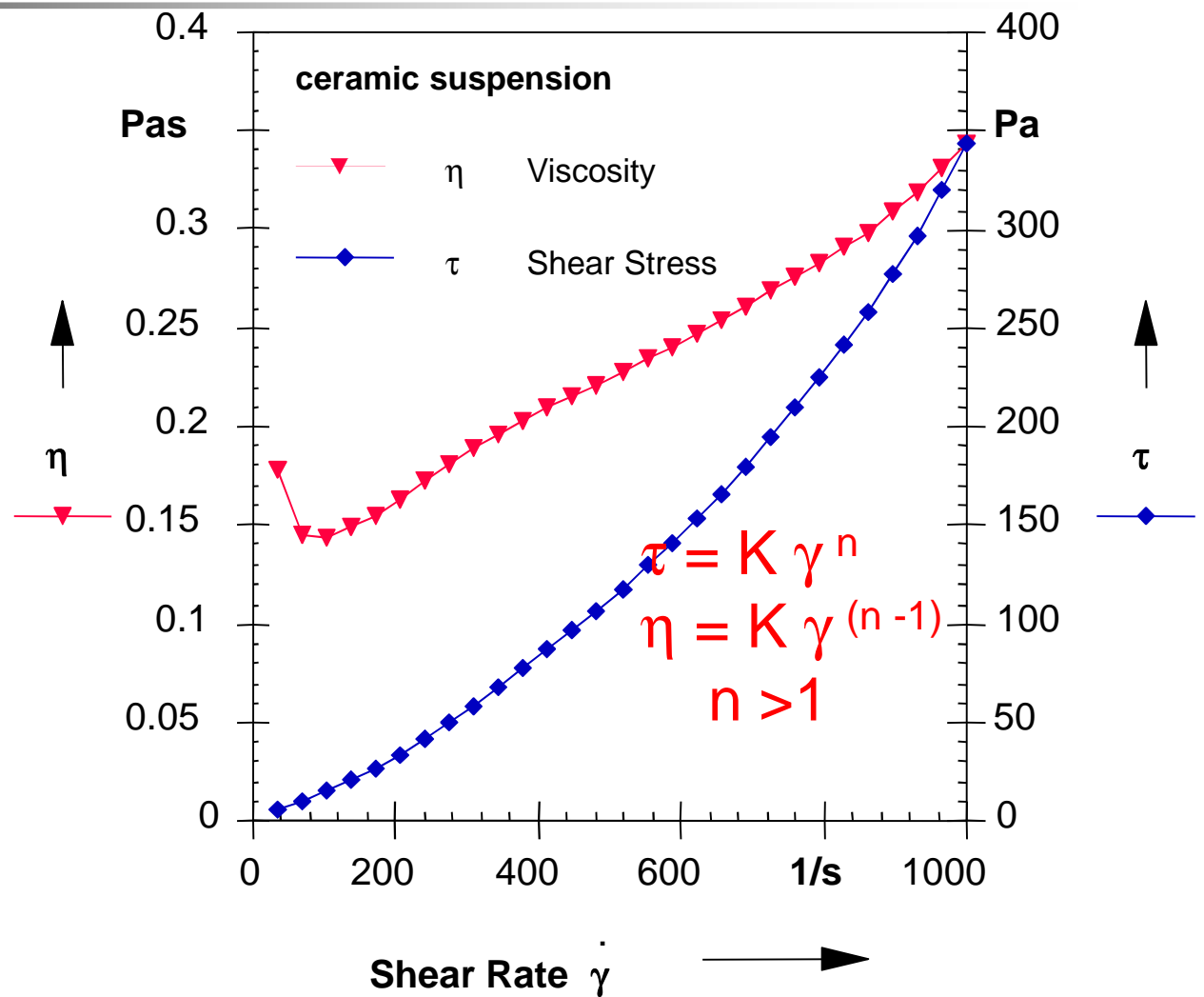
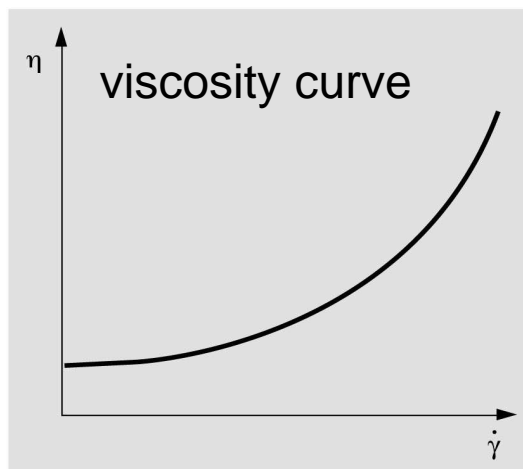
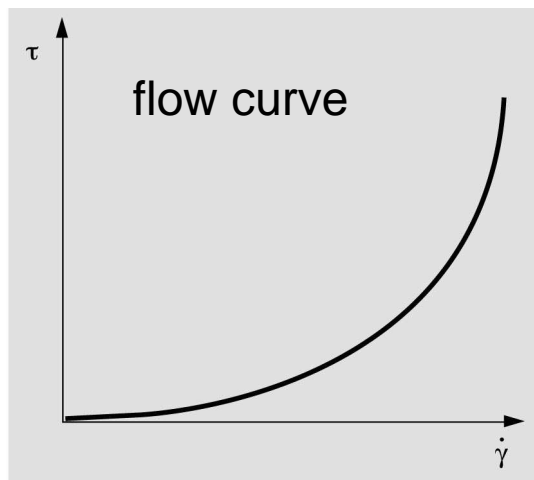
Shear thickening

- 1: Newtonian fluids
- 2: shear-thinning (pseudoplastično)
- 3: shear-thickening (dilatantno)



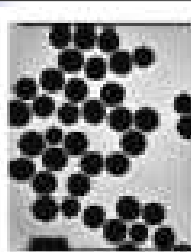
# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Dilatantno tokovno obnašanje Shear thickening



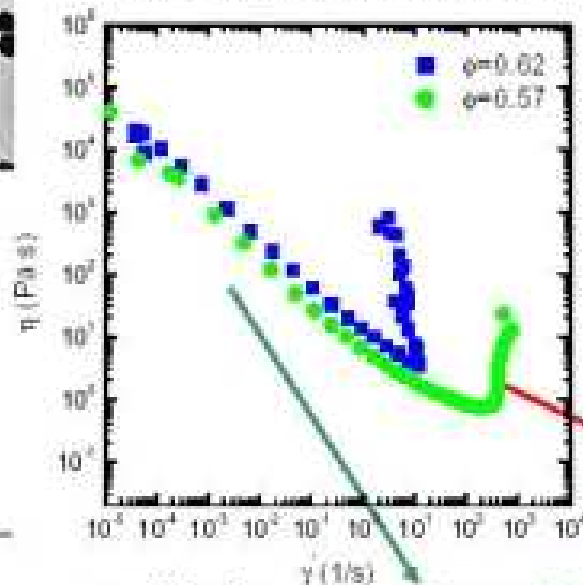
# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

Dilatantno tokovno obnašanje Shear thickening

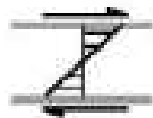


## Shear Thickening Dispersions

Rheology of ethylene glycol based STF



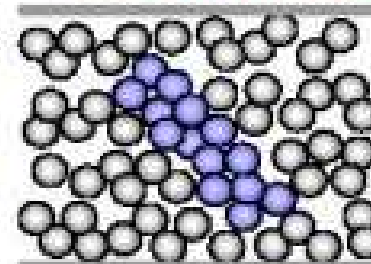
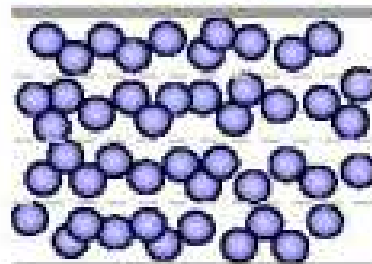
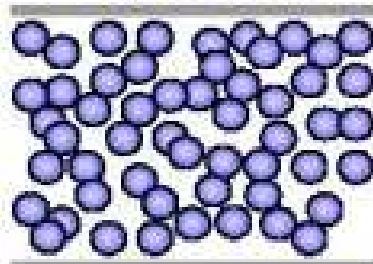
- Hydrodynamic phenomenon
- Occurs prominently at higher  $\phi$
- Can be predicted and *controlled* through colloid and fluid properties.



equilibrium

shear thinning

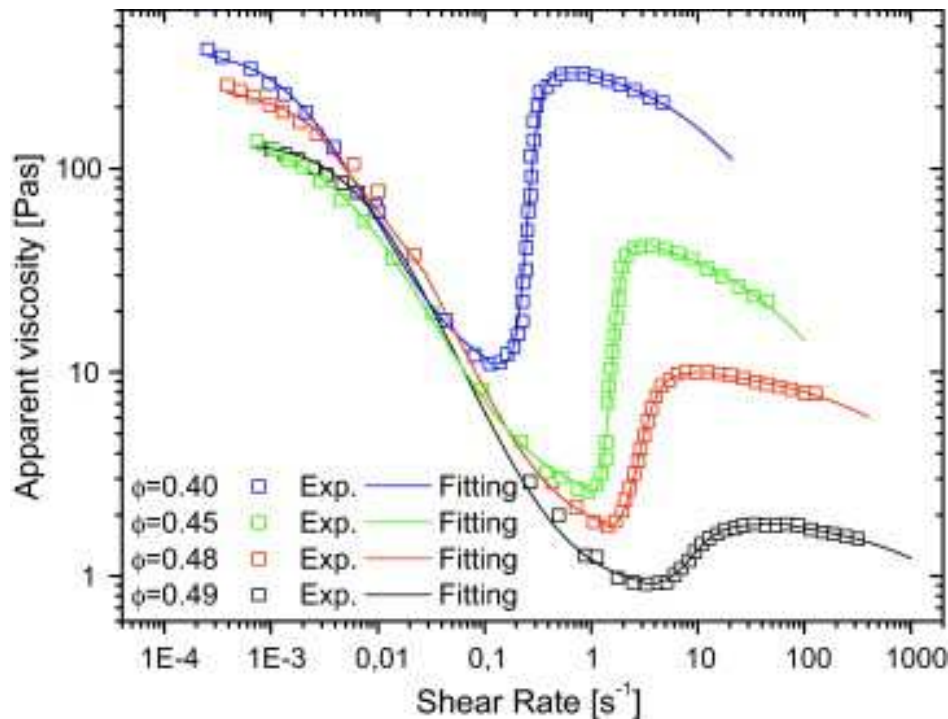
shear thickening



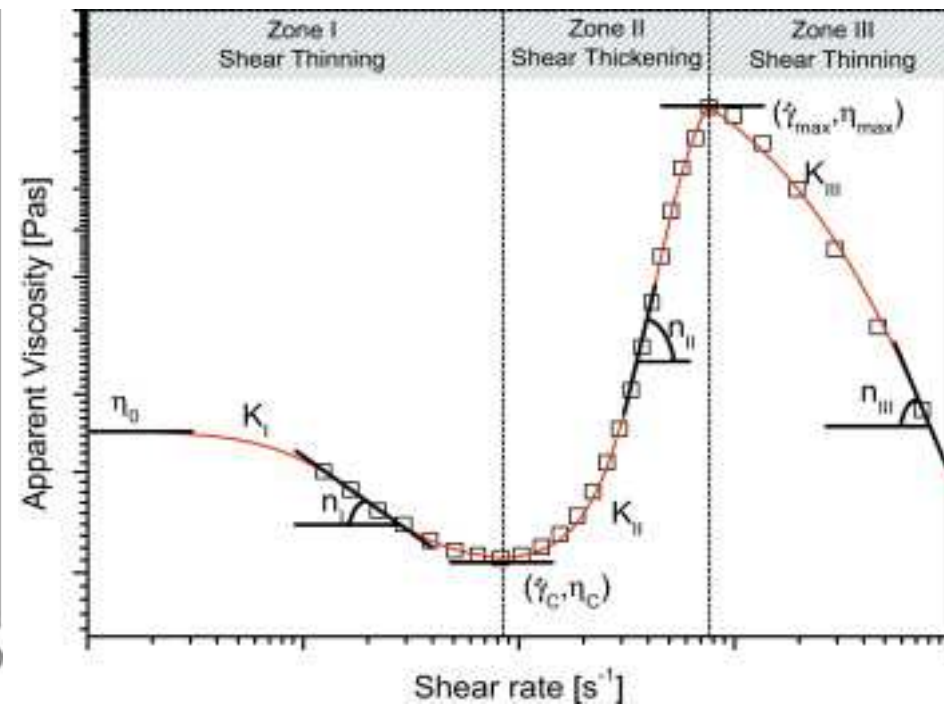
increasing shear rate

# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Dilatantno tokovno obnašanje Shear thickening



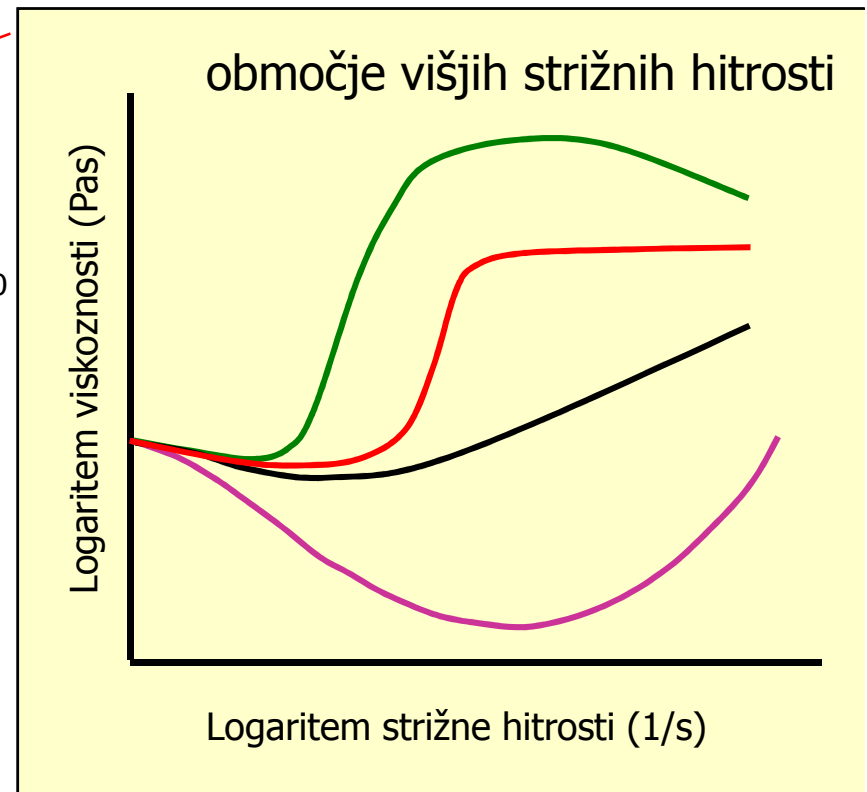
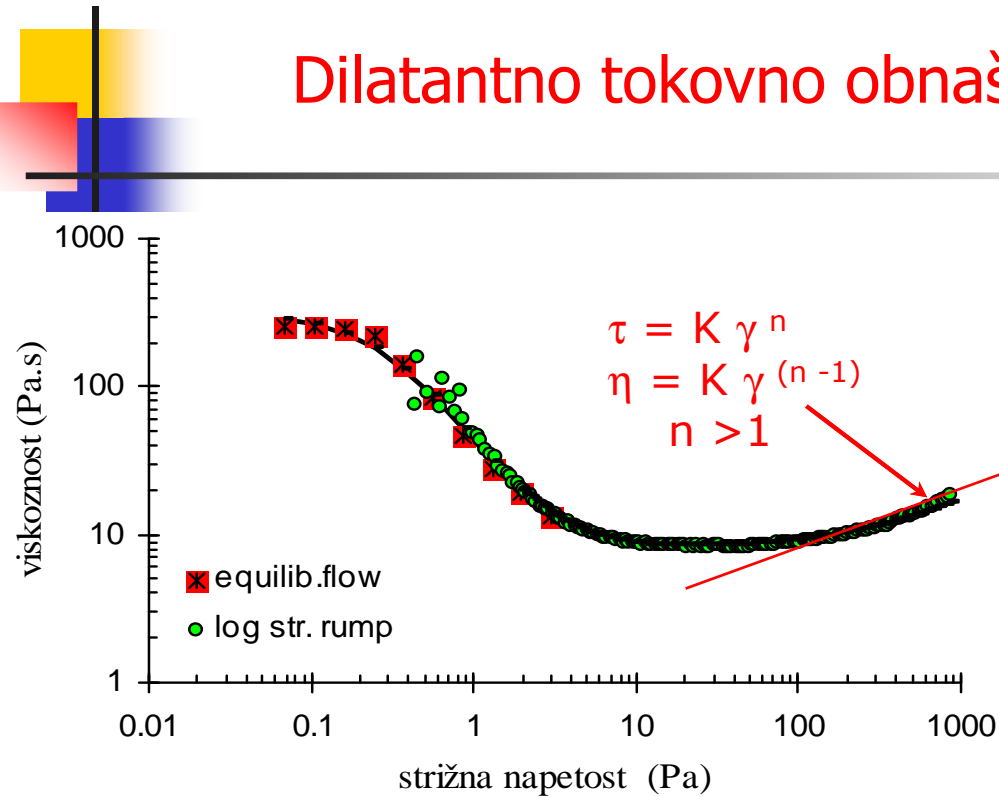
Experimental data set for the steady-state rheology of PMMA/PEG STF at multiple volume fractions



Experimental data shown is corresponding to a suspension of Aerosil R816 in polypropylene glycol at 5% (v/v)

# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

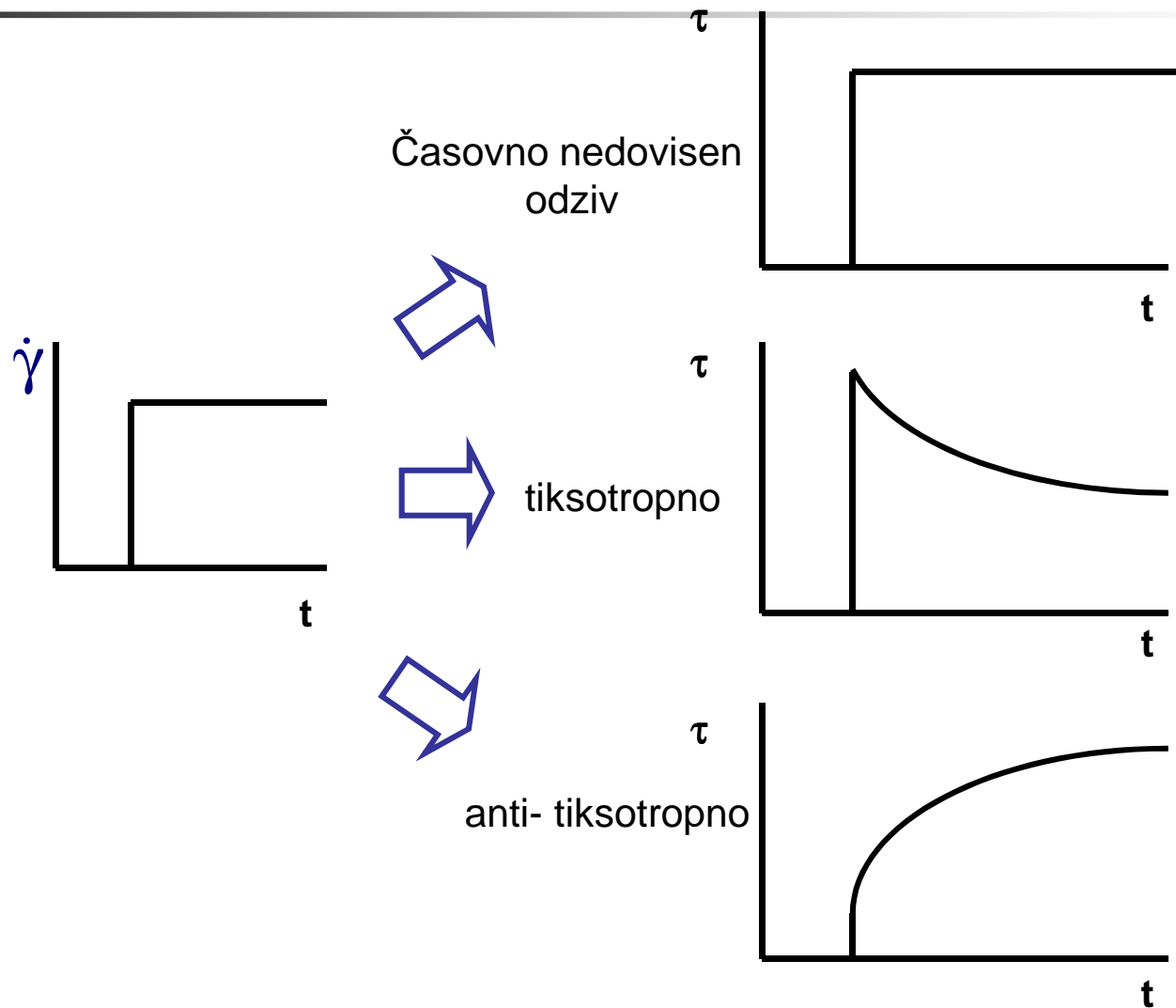
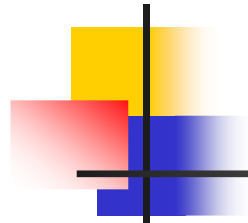
## Dilatantno tokovno obnašanje Shear thickening





# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Časovno odvisno obnašanje ne-Newtonskih tekočin

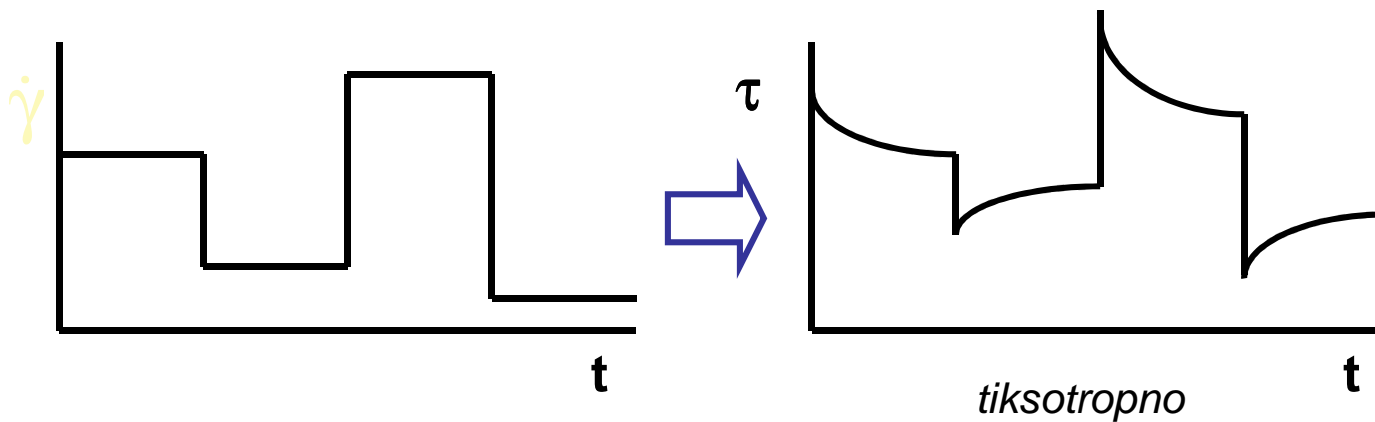


# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Časovno odvisno obnašanje ne-Newtonskih tekočin

### TIKSOTROPIJA

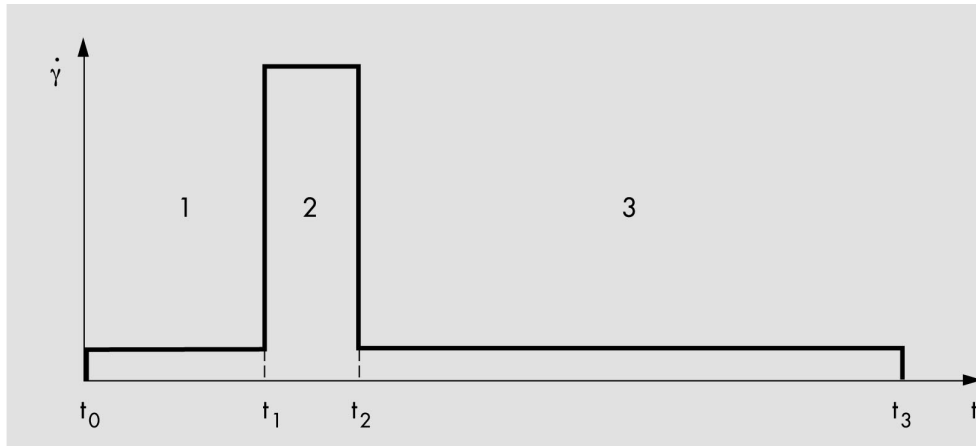
Časovno odvisno tiksotropno obnašanje je dobro raspoznavno pri stopenjskem spreminjanju strižnih pogojev



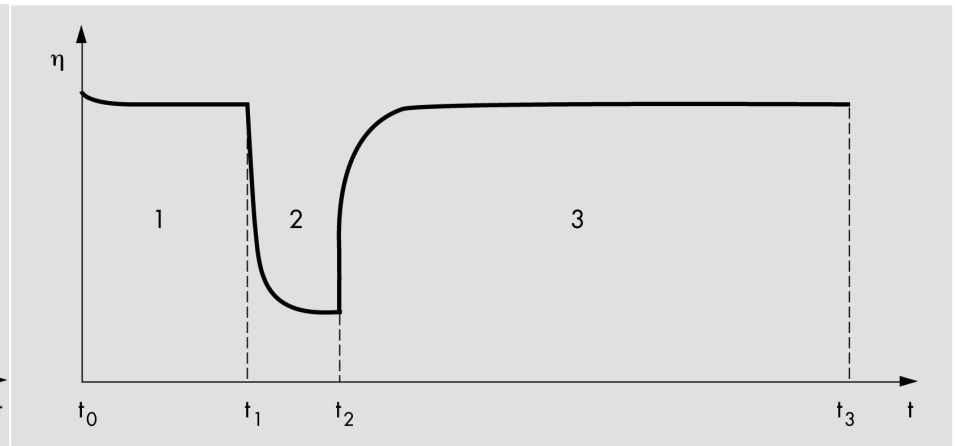
# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Časovno odvisno obnašanje ne-Newtonskih tekočin

Nastavljeni pogoji meritve



Izmerjeni rezultat



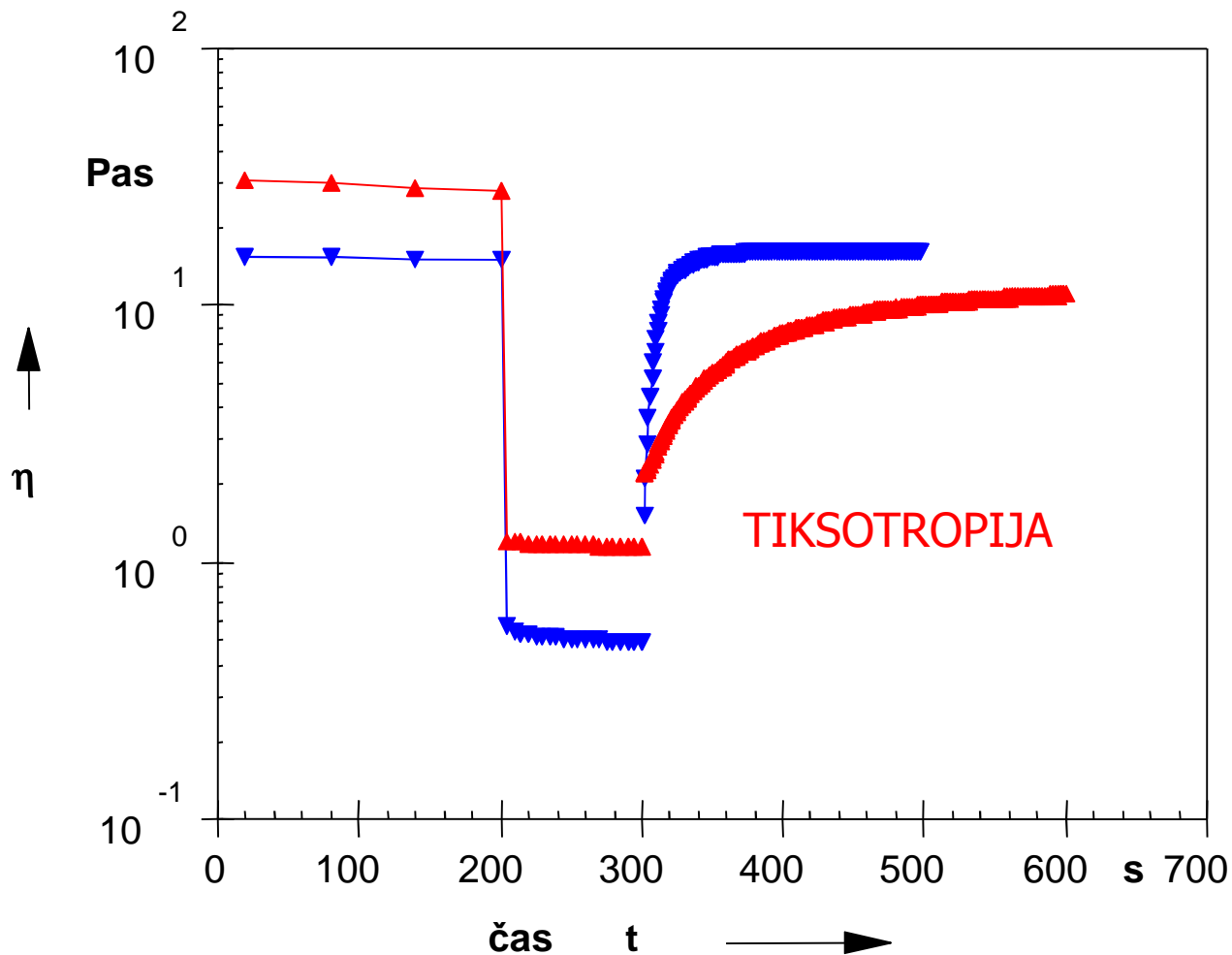
### TIKSOTROPIJA

1. Nizke strižne hitrosti
2. Visoke strižne hitrosti
3. Nizke strižne hitrosti

1. state of rest
2. structure decomposition
3. structure regeneration

# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Časovno odvisno obnašanje ne-Newtonskih tekočin



Pogoji meritve:

1. interval:  $\dot{\gamma} = 0.1$  1/s

2. interval:  $\dot{\gamma} = 100$  1/s

3. interval:  $\dot{\gamma} = 0.1$  1/s

**premaz K**

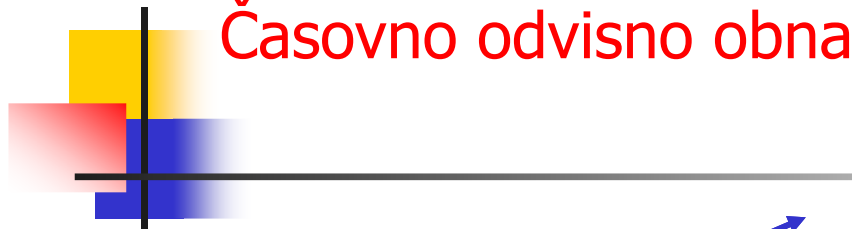
—▼—  $\eta$  Viscosity

**premaz M**

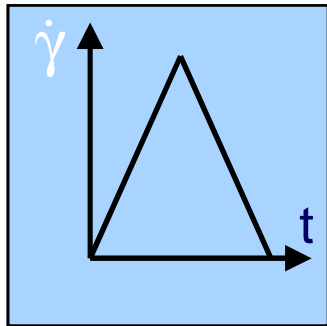
—▲—  $\eta$  Viscosity

# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

## Časovno odvisno obnašanje ne-Newtonskih tekočin

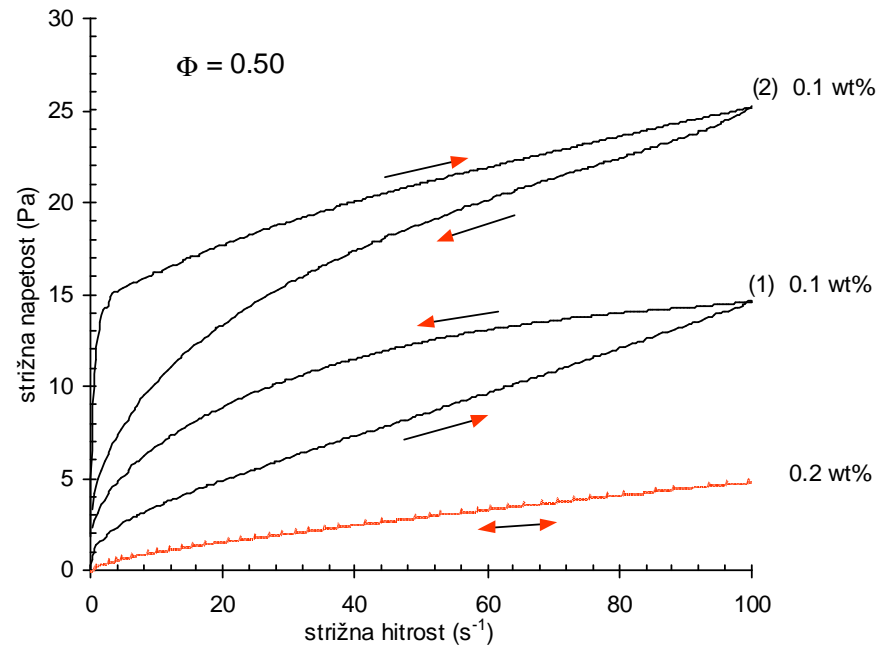
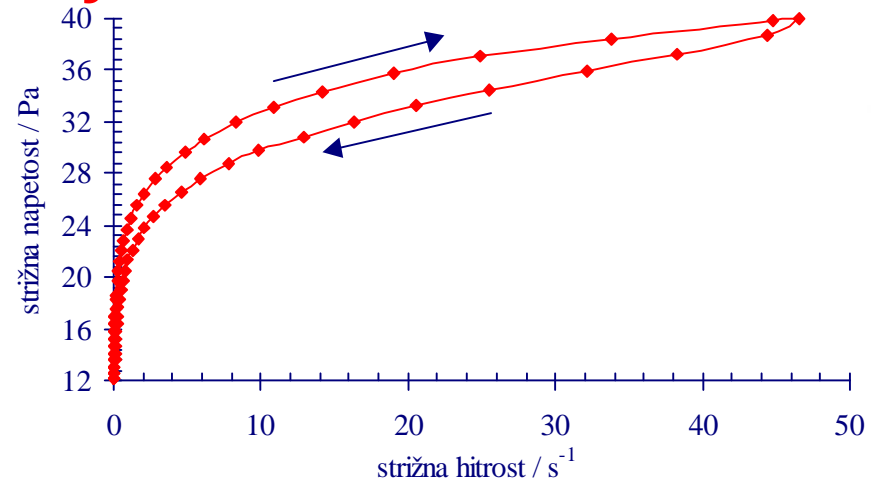


reverzibilno

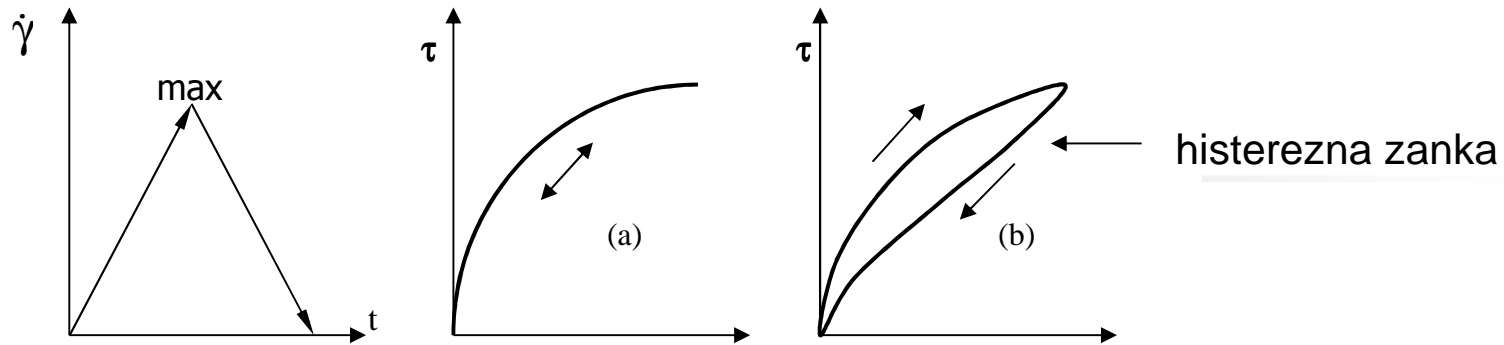


TIKSOTROPIJA

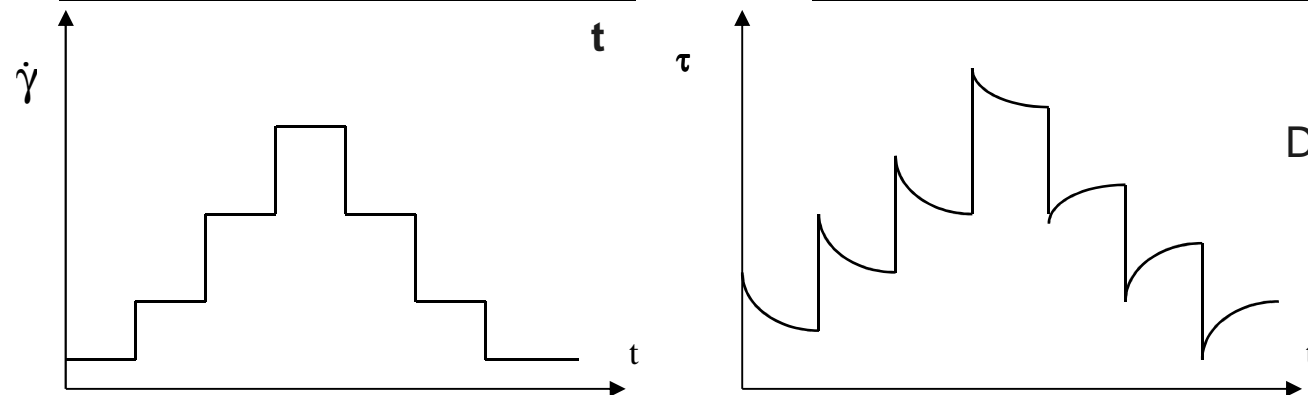
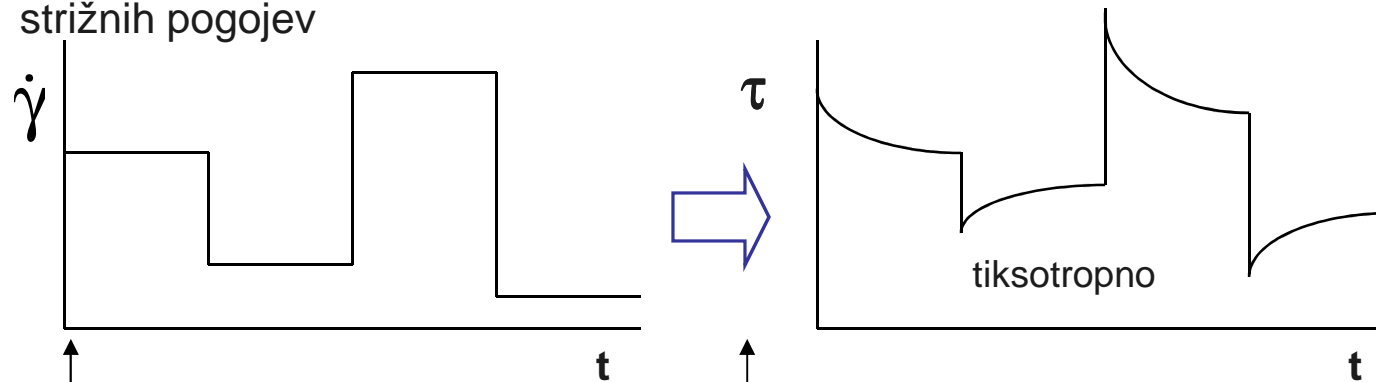
ireverzibilno



## ČASOVNO ODVISNO OBNAŠANJE NE-NEWTONSKIH TEKOČIN - tiksotropija



Časovno odvisno tiksotropno obnašanje je dobro razpoznavno pri stopenjskem spreminjanju strižnih pogojev

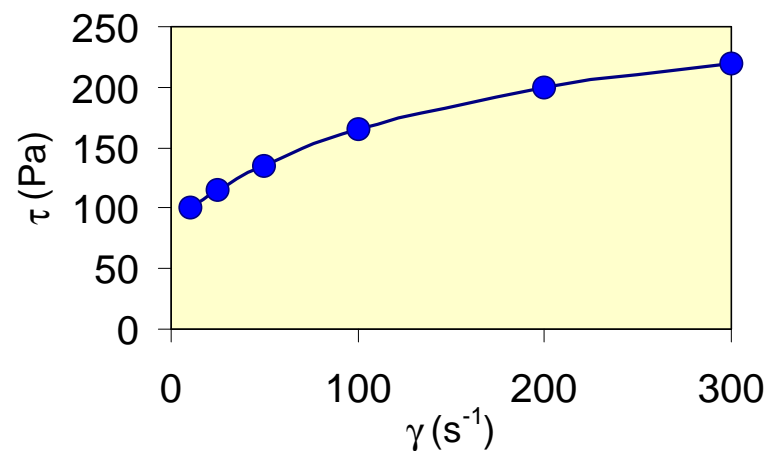
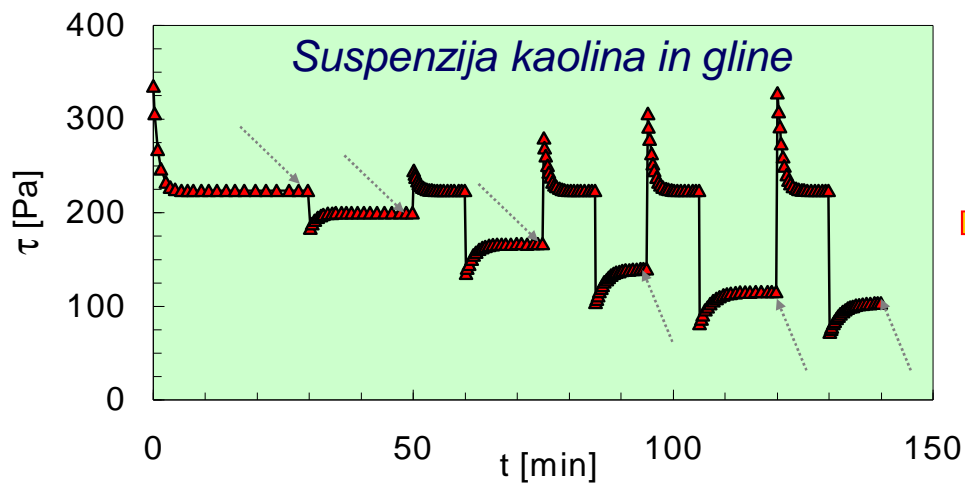
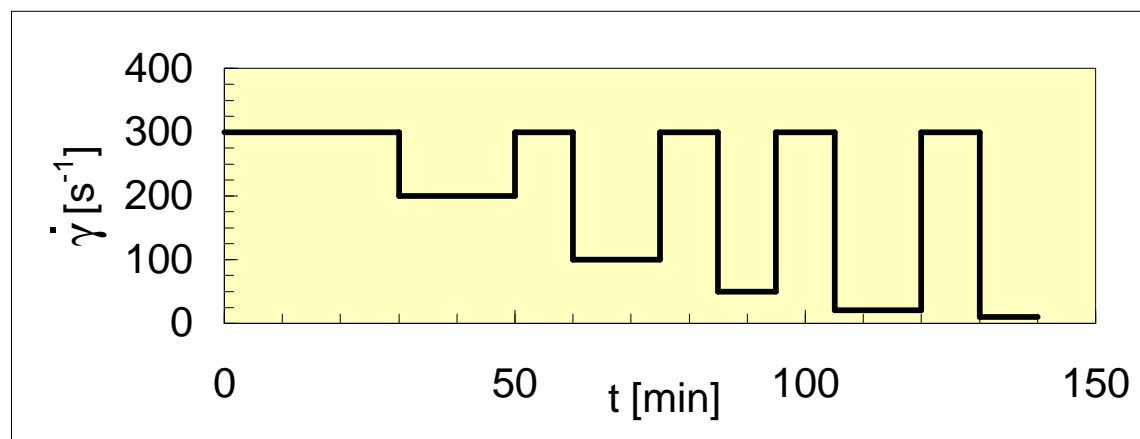


Določanje tokovne krivulje

$$\eta = f(\dot{\gamma})$$

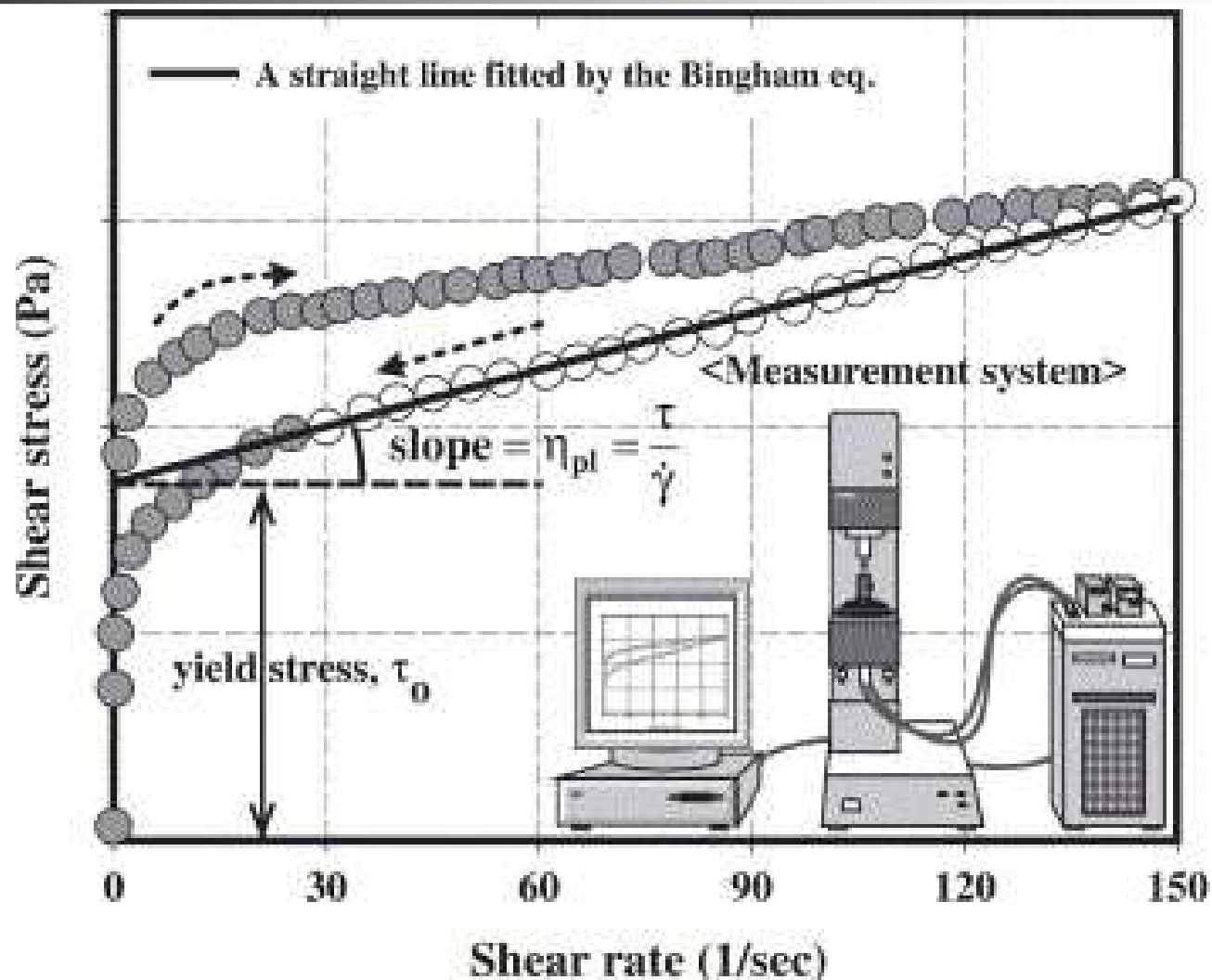
# ČASOVNO ODVISNO OBNAŠANJE NE-NEWTONSKIH TEKOČIN

## Opredelitev ravnotežne tokovne krivulje



## ČASOVNO ODVISNO OBNAŠANJE NE-NEWTONSKIH TEKOČIN - tiksotropija

Eksperimentalna določitev mejne napetosti pri tiksotropni tekočini



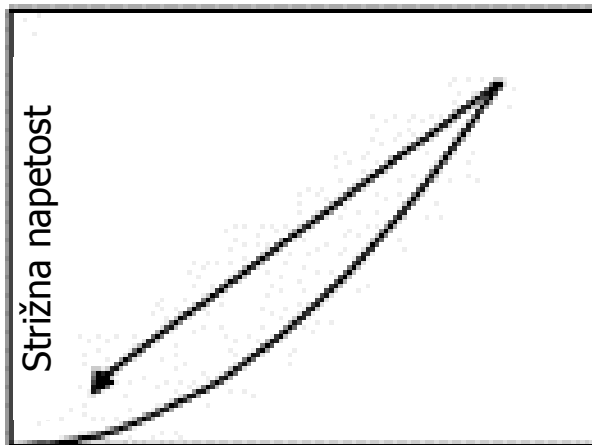
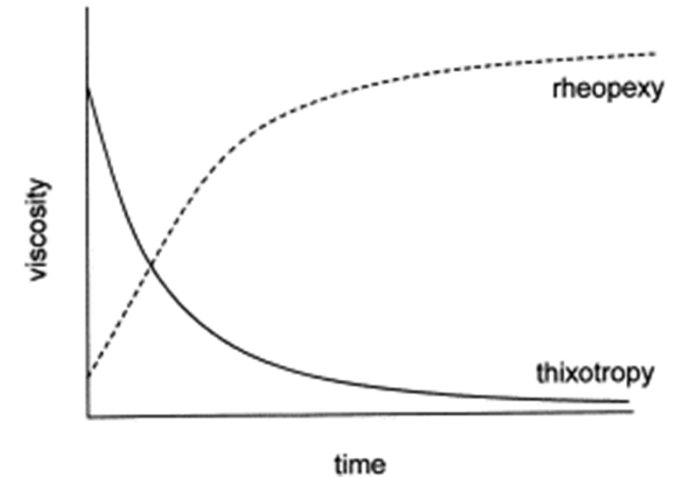
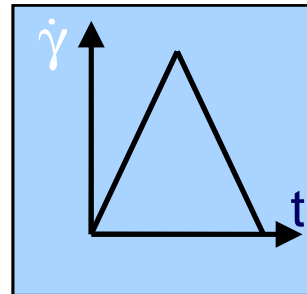


# REOLOŠKA KLASIFIKACIJA TEKOČIN

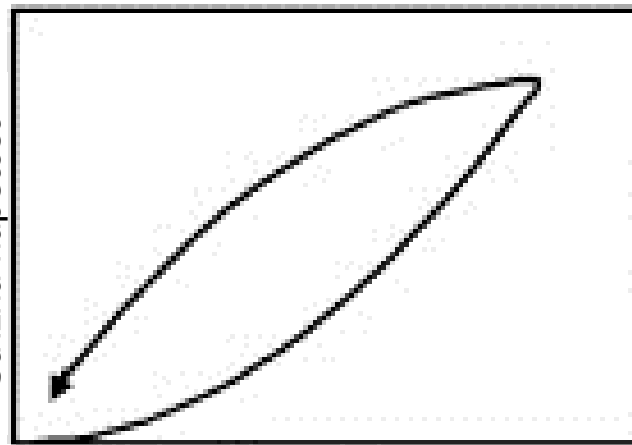
## Časovno odvisno obnašanje ne-Newtonskih tekočin

Viskoznost pod vplivom strižnih sil s časom narašča

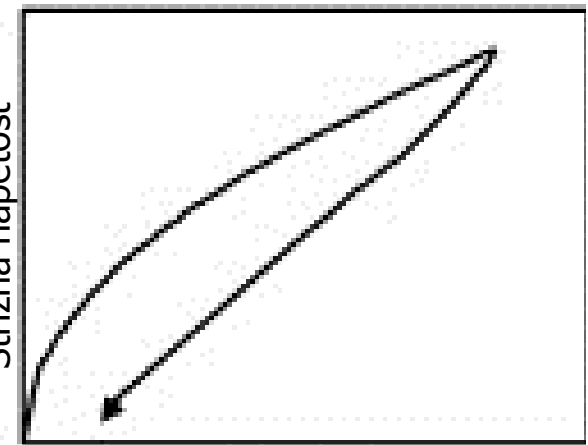
Tokovna krivulja ima histerezo zanko



Strižna hitrost



Strižna hitrost



Strižna hitrost



# Reometrija

---

## Merjenje reoloških lastnosti

Inštrumente, namenjene proučevanju reološkega obnašanja tekočin, v splošnem delimo v dve skupini: absolutni inštrumenti in relativni inštrumenti

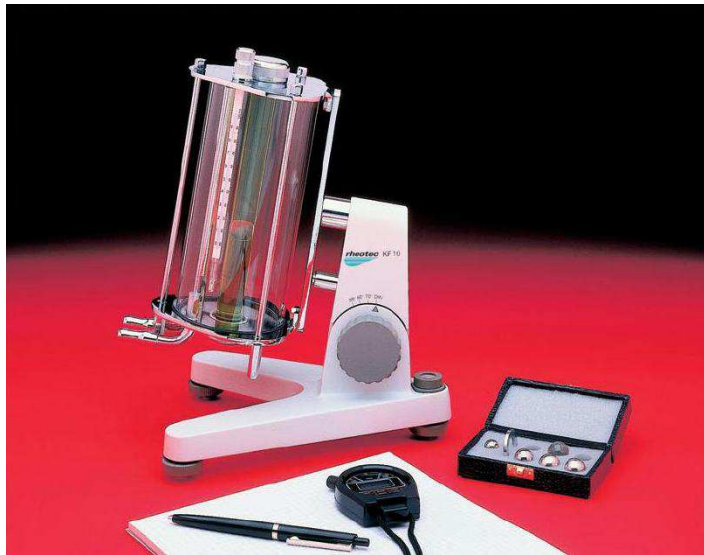
absolutni inštrumenti (rotacijski ter kapilarni reometri in viskozimetri): vrednosti strižnih hitrosti oz. strižnih napetosti lahko izračunamo s pomočjo merljivih in nastavljivih količin ter s pomočjo geometrijskih karakteristik izbranega senzorskega sistema.

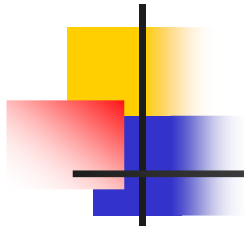
# Reometrija

## Merjenje reoloških lastnosti relativni inštrumenti

relativni inštrumenti (viskozimeter s padajočo kroglico, viskozimeter s turbinskimi mešali, penetrometer, Fordova čaša, itd)

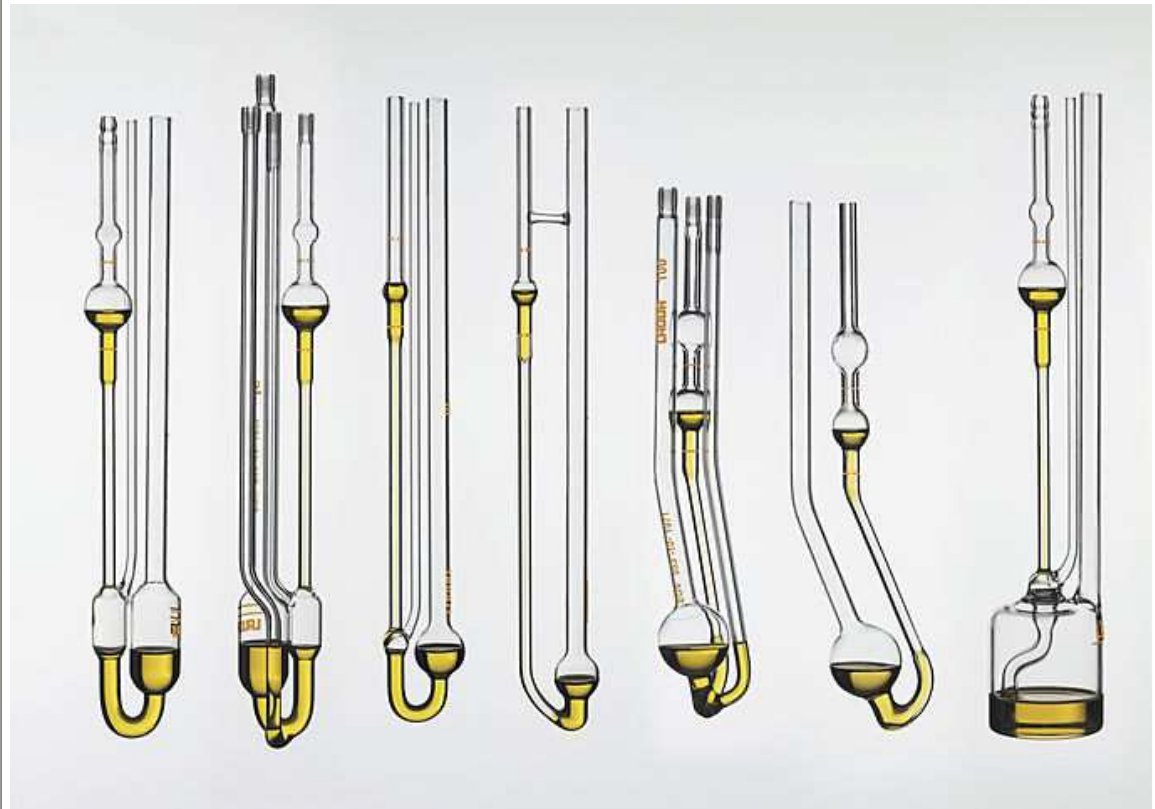
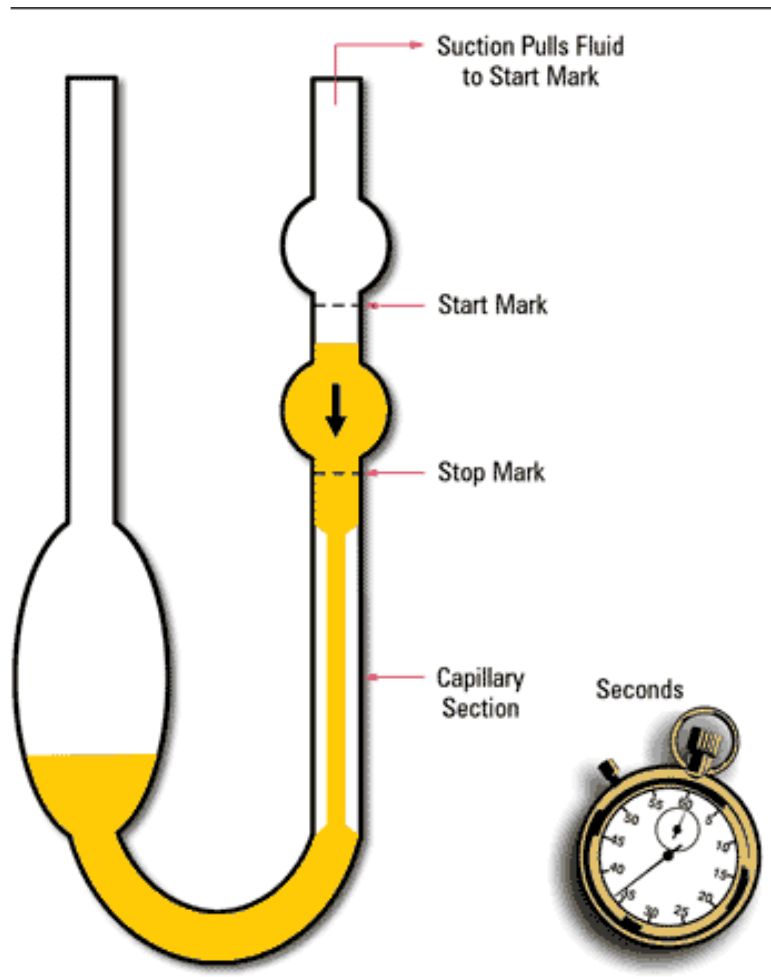
viskoznost določimo s primerjanjem glede na standard.





# Reometrija

## kapilarni viskozimetri



# Reometrija

rotacijski viskozimetri

Rotacijski viskozimetri:



# Reometrija

## Rotacijski reometri

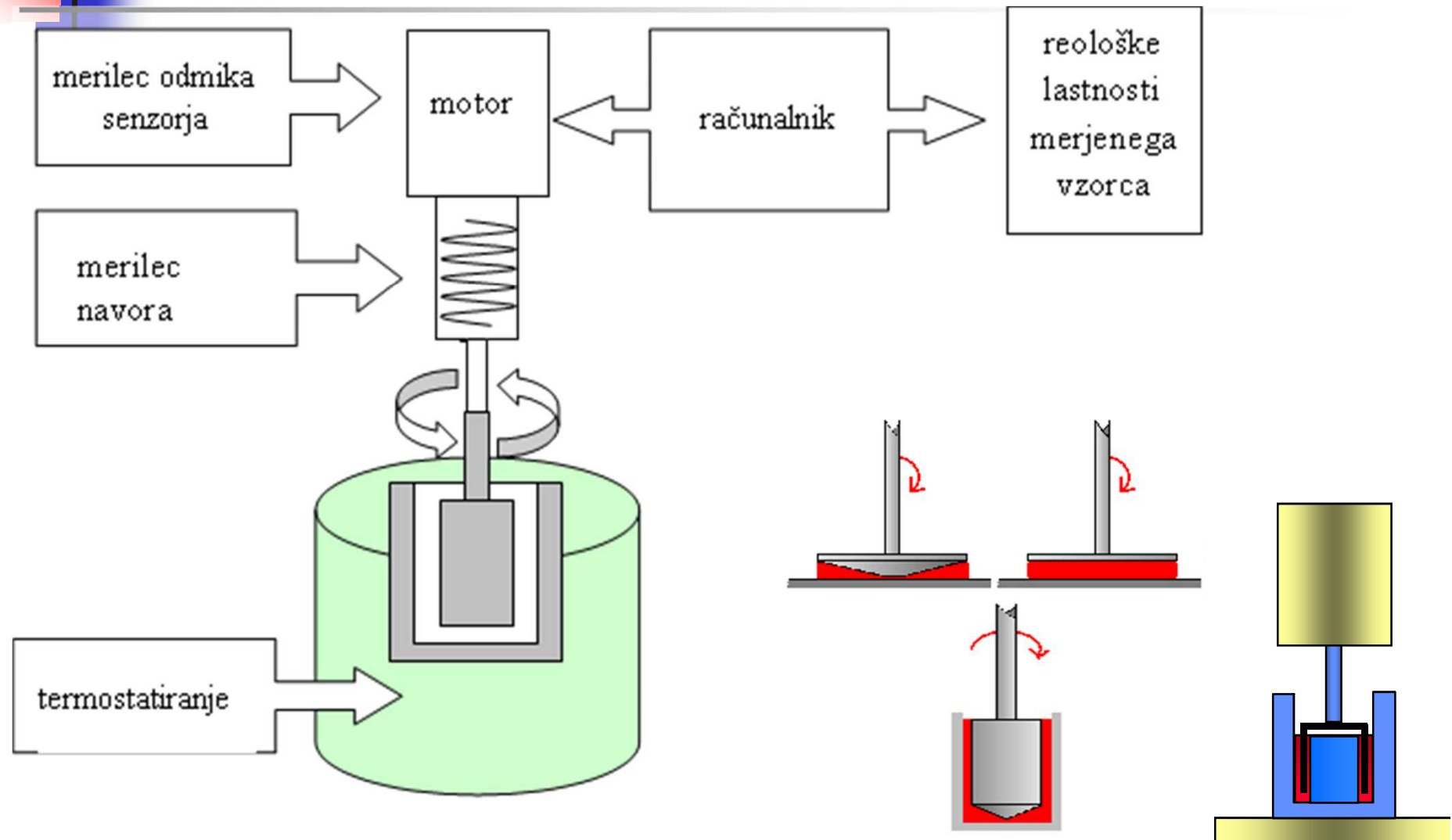
Poleg viskoznosti z njimi merimo še druge reološke lastnosti časovno odvisnost viskoznosti in viskoelastičnost.: delež viskozne in elastične komponente

reometri z nastavljivo **strižno napetostjo**, delujejo tudi kot reometri z nastavljivo **strižno hitrostjo**:

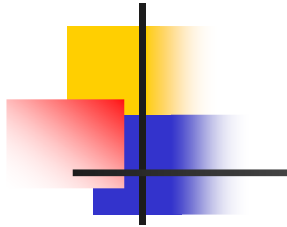


# Reometrija

Shema rotacijskega reometra z nastavljivo strižno napetostjo



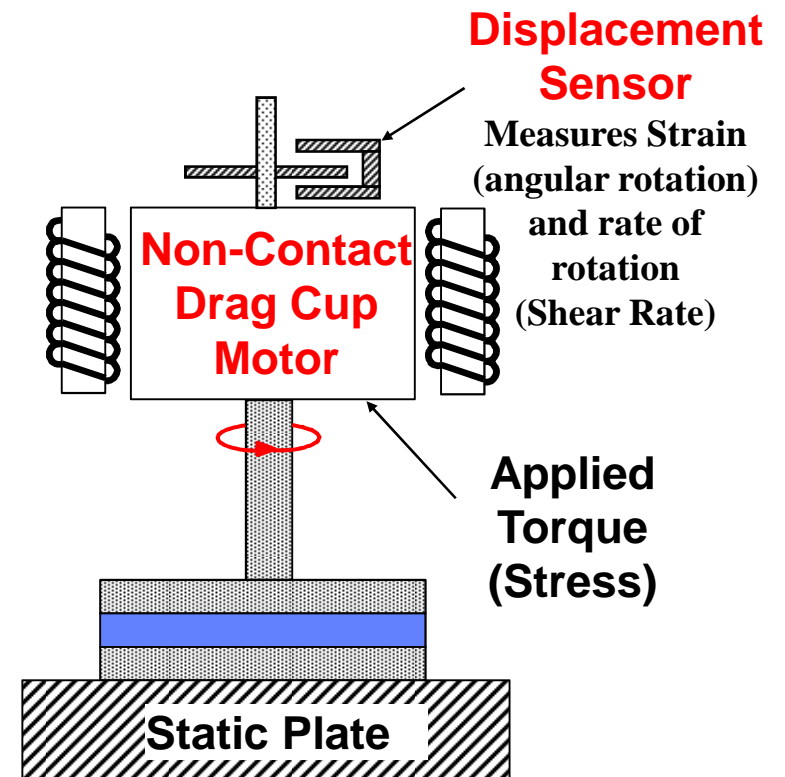




# Reometrija

rotacijski reometr z nastavljivo  
strižno napetostjo

*Combined motor &  
transducer*



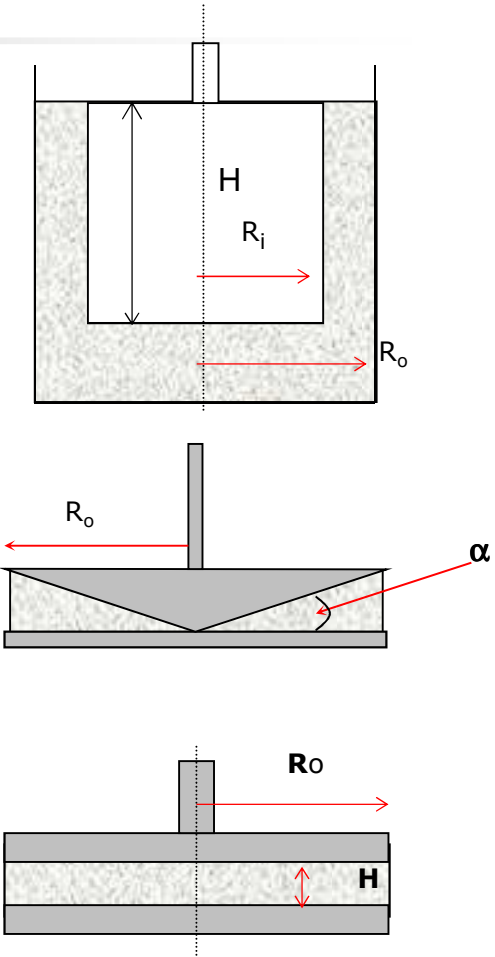


# Reometrija

senzorski sistemi enostavni strig

## Senzorski sistemi rotacijskih reometrov

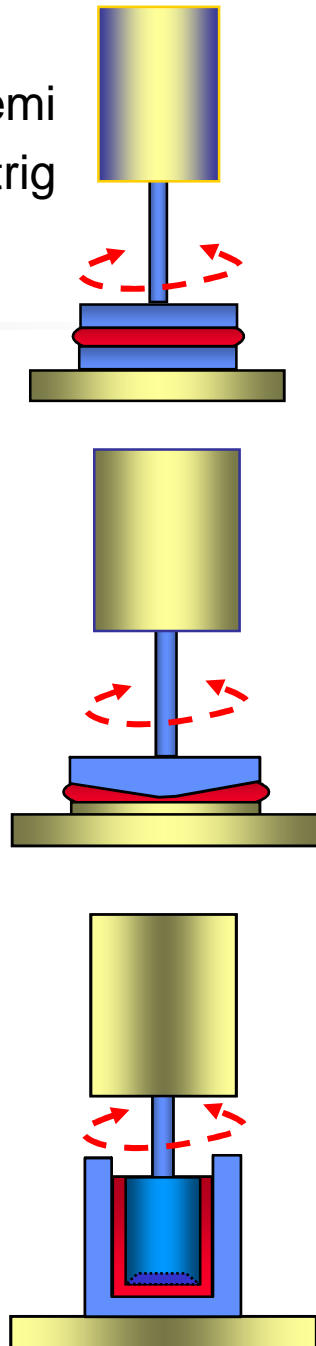
senzor	Strižna napetost (Pa)	Strižna hitrost (s <sup>-1</sup> )	Strižna deformacija (/)
koaksialni valji	$\tau_c = \frac{3 \cdot M_c}{2 \cdot \pi \cdot R^3}$	$\dot{\gamma}_i = \frac{2 \cdot \omega}{1 - \left(\frac{R_i}{R_o}\right)^2}$	$\gamma = \frac{2 \cdot \varphi \cdot \frac{R_o}{R_i}}{1 - \left(\frac{R_i}{R_o}\right)^2}$
stožec-plošča	$\tau_R = \frac{2 \cdot M_p}{\pi \cdot R^3}$	$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha}$	$\gamma = \frac{\varphi}{\alpha}$
plošča-plošča	$\tau_i = \frac{M_i}{2 \cdot \pi \cdot H \cdot R_i^2}$	$\dot{\gamma}_{Ro} = \frac{R_o \cdot \omega}{H}$	$\gamma_{Ro} = \frac{R_o \cdot \varphi}{H}$



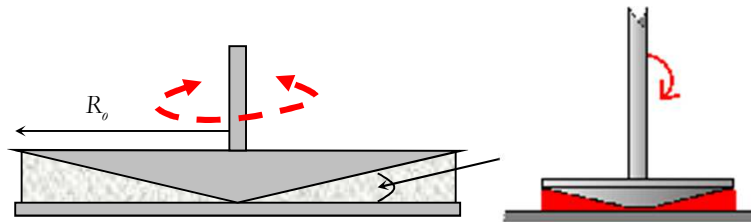
# Reometrija

Rotacijski reometri

senzorski sistemi  
enostavni strig



Destruktivni strižni pogoji: velike deformacije  
tokovne krivulje  $\eta = f(\gamma)$ ,  $\eta = f(\tau)$ ,  
časovna odvisnost  $\eta = f(t)$ ,  $\tau = konst$



Ne-destruktivni strižni pogoji: majhne deformacije  
viskoelastično obnašanje

Oscilatorno merjenje:  $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$ ,  $\eta^*$ ,  $\delta = f(\omega)$

Testi lezenja in obnove:  $J$ ,  $G$ ,  $\lambda$

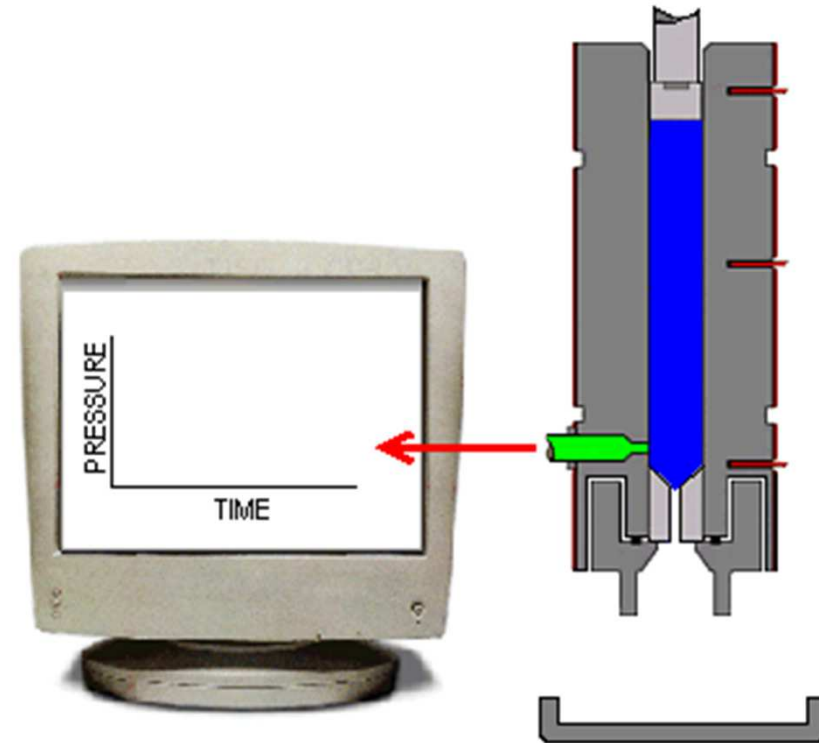


# Reometrija

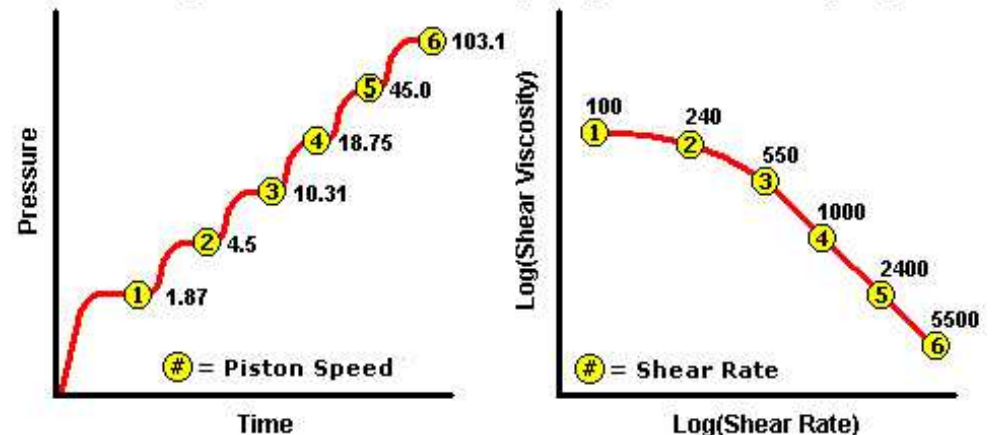
## Kapilarni reometer

$$\tau = \frac{D (P_1 - P_2)}{4 (L_1 - L_2)}$$

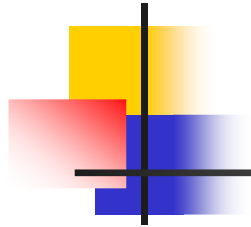
D.... Premer kapilare  
L.... Dolžina kapilare  
P.... Tlak



Piston Speed / Shear Rate relationship using a 1mm diameter capillary die

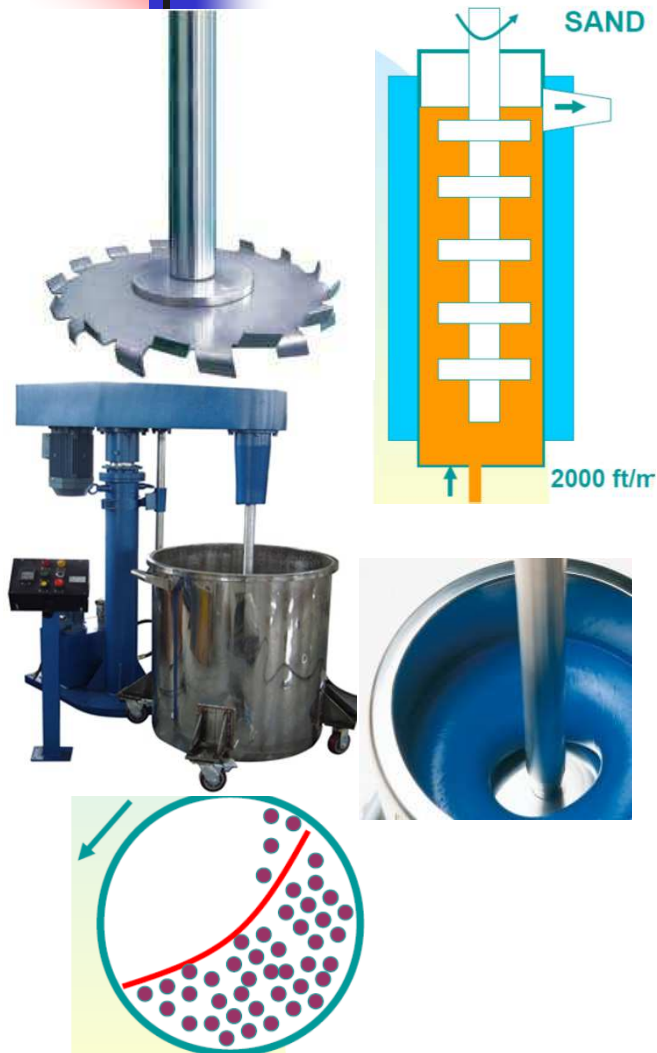


Speed # (mm/min) relates to Shear rate # (1/s)

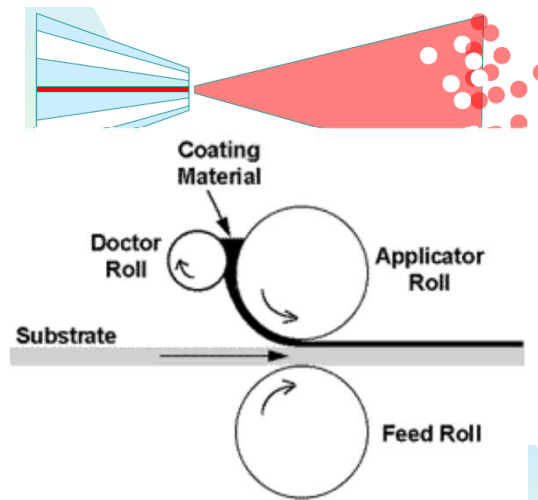


# Reološka karakterizacija suspenzij (barve in premazi)

## Reološke lastnosti premazov so pomembne pri:



- ★ Pripravi premaza: dispergiranje, mletje
- ★ Shranjevanju premaza: posedanje
- ★ Aplikaciji premaza: nanašanje s čopičem



brizganje

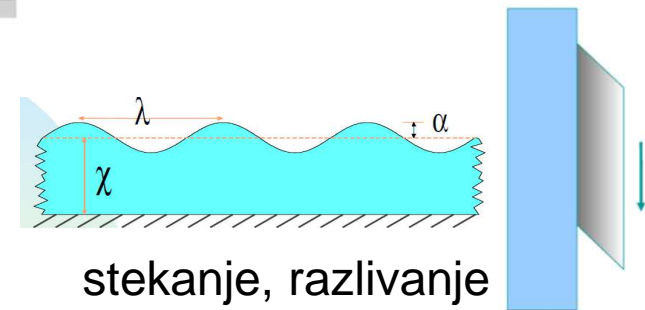
potapljanje

valjčno nanašanje

- ★ Formiranje filma:

stekanje, razlivanje

koalescenca



## SUSPENZIJE DELCEV IZKAZUJEJO NE-NEWTONSKO REOLOŠKO OBNAŠANJE

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = f(\tau, t)$$

Glede na strižno odvisno obnašanje tekočin:  $\eta = f(\tau)$

pseudoplastične

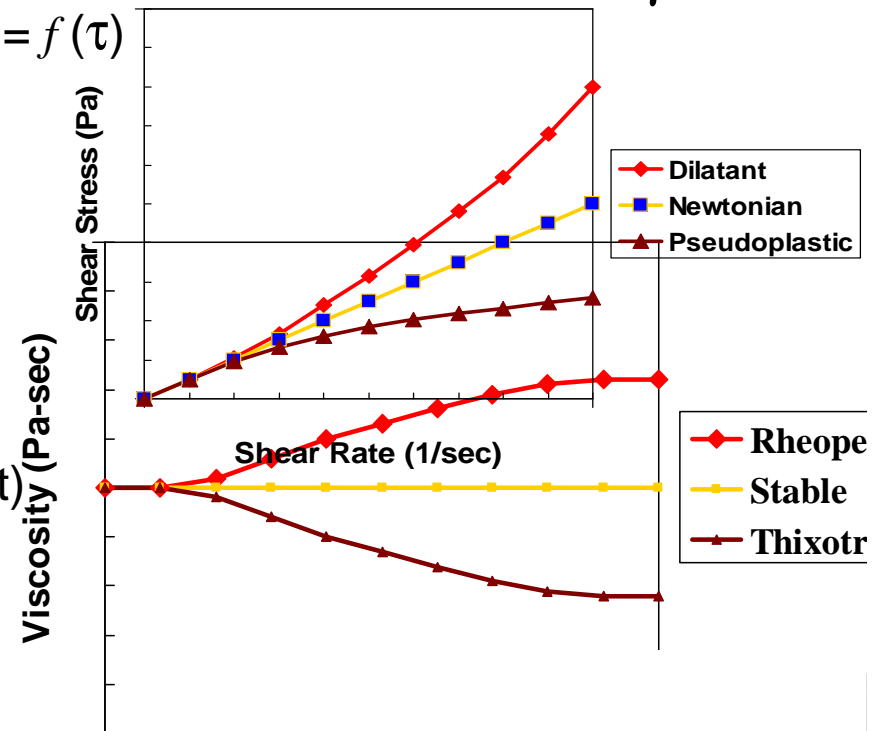
plastične  $\Rightarrow$  mejna napetost  $\tau_0$

dilatantne

Glede na časovno odvisno obnašanje:  $\eta = f(\tau, t)$

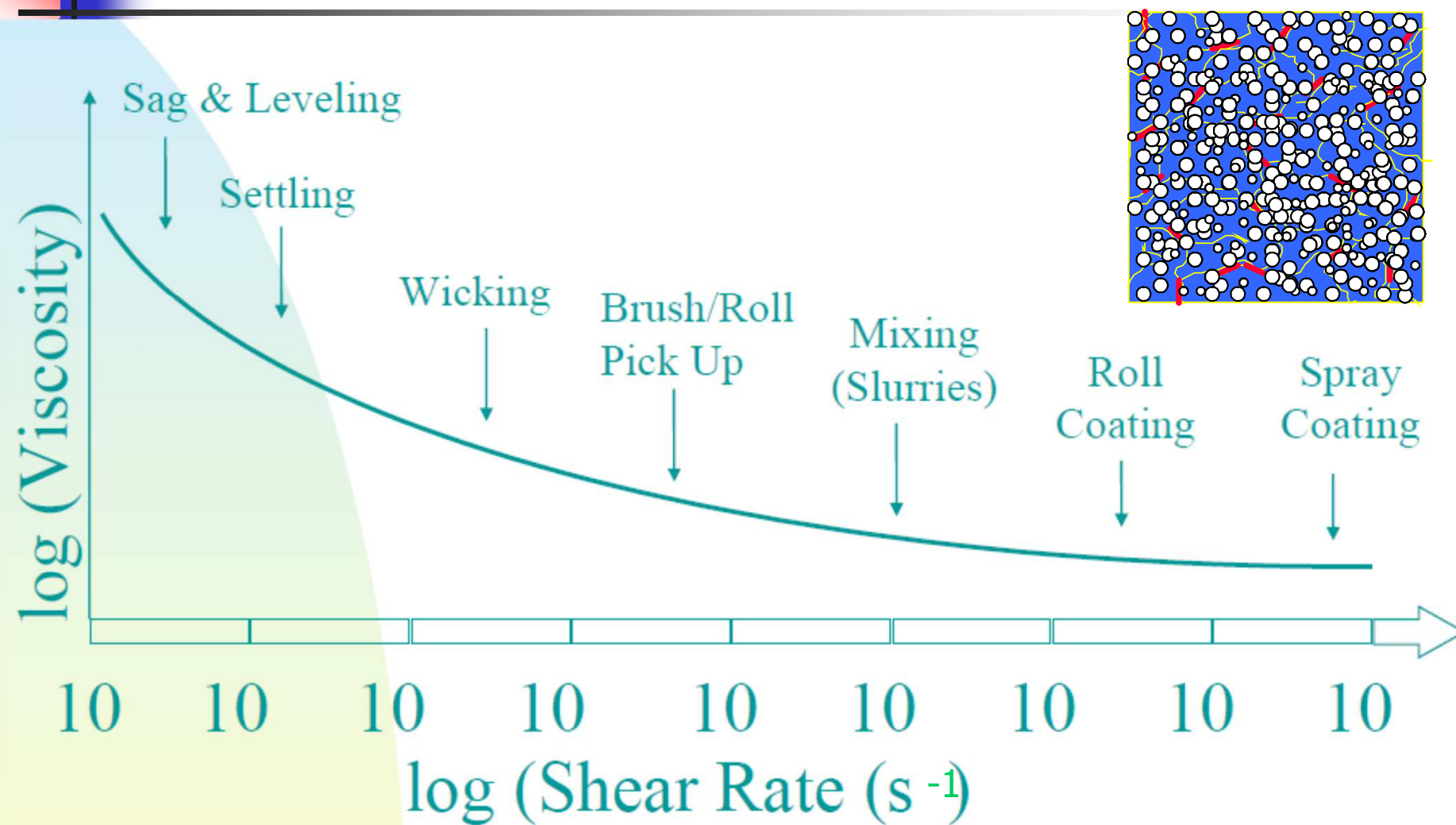
tiksotropne

anti-tiksotropne ali reopektične



Viskoelastične lastnosti: viskozne in elastične lastnosti

## Območje strižnih hitrosti v različnih fazah tehnološkega procesa premaza





Reološke lastnosti suspenzij so odvisne od:

---

### **Lastnosti disperznega medija**

- Newtonska tekočina: vodni medij, polimerne raztopine
- Ne-Newtonska tekočina: strižno odvisno upadanje viskoznosti, mejna napetost viskoelastične lastnosti

### **Lastnosti suspendiranih delcev**

- Velikost, oblika, porazdelitev velikosti

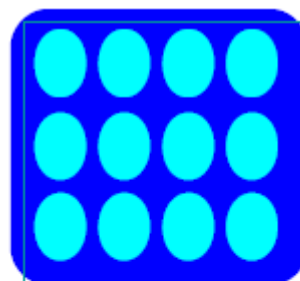
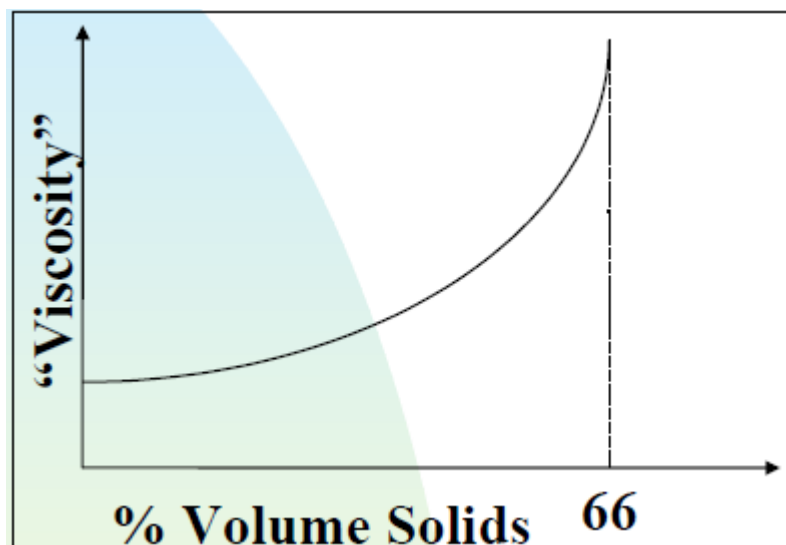
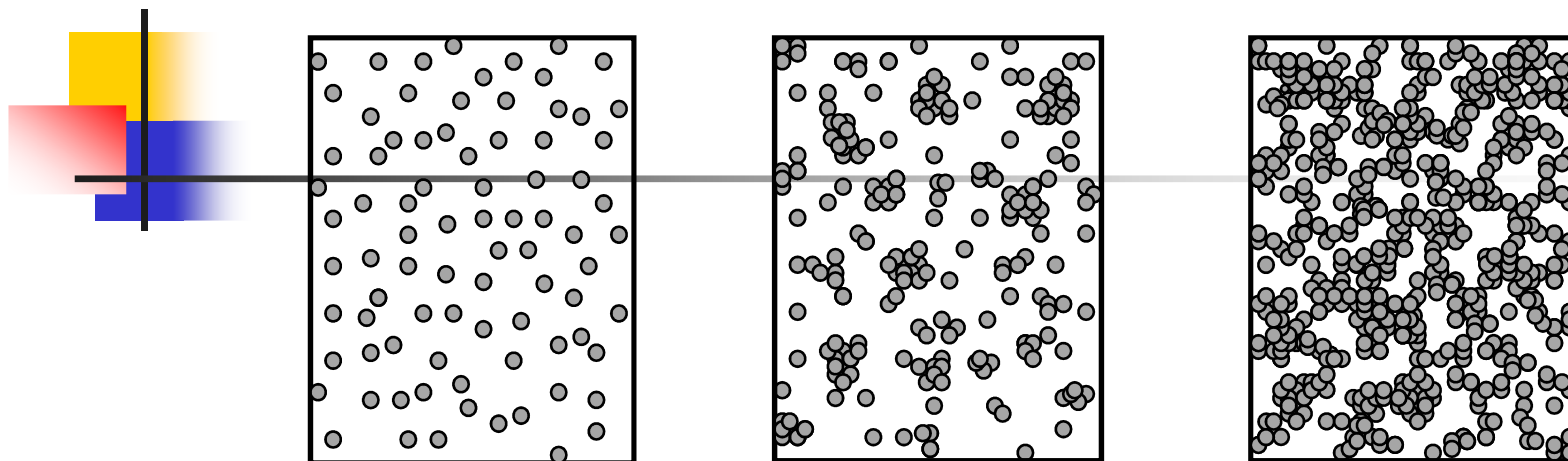
### **Interakcije**

- Med delci
- Med delci in disperznim medijem

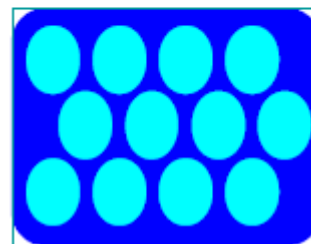
### **Koncentracije delcev v suspenziji**



## Vpliv koncentracije delcev na reološke lastnosti



Cubic Packing  
Critical Volume  
Fraction -  
0.5236



Tetrahedral  
Packing  
Critical Volume  
Fraction - 0.7405

Naključno pakiranje delcev,  $\Phi_m = 0,66$

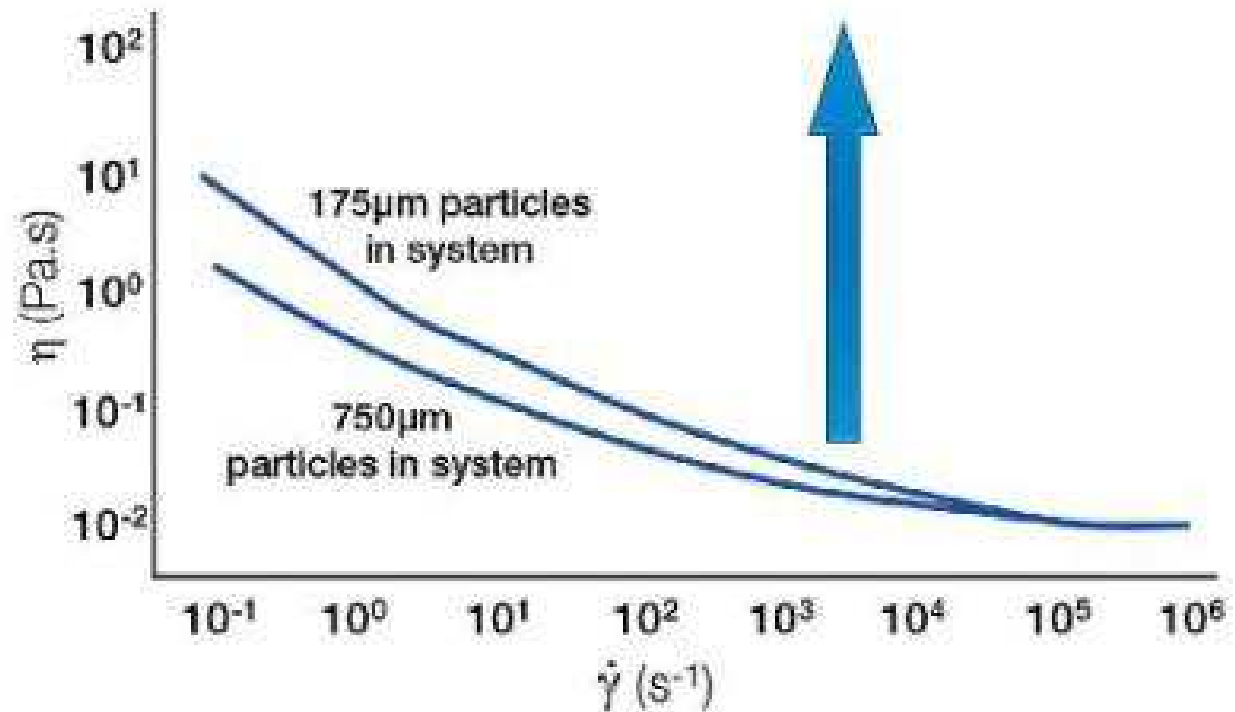
## Vpliv velikosti delcev na reološke lastnosti

### Viskoznost naraste –velikost delcev se zmanjša

Če se velikost delcev zmanjša, pri konstantnem volumskem deležu, se število delcev poveča.

Zato je več interakcij med delci in viskoznost suspenzije je večja.

Če so med delci interakcije pri katerih prevladujejo šibke sile, je učinek izrazitejši pri nizkih strižnih hitrostih.



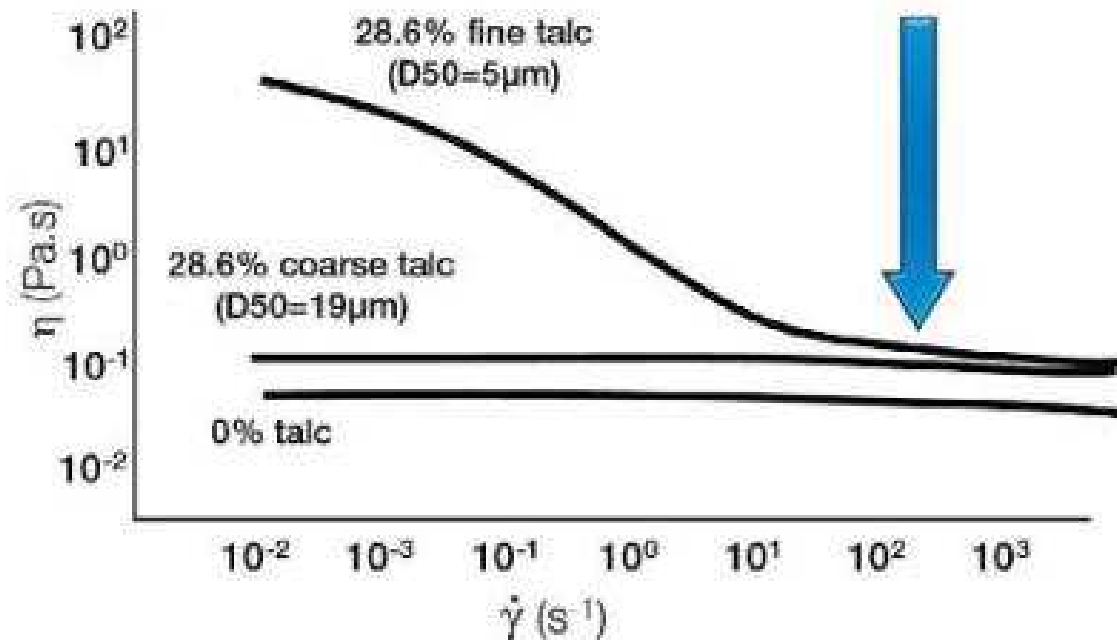
## Vpliv velikosti delcev na reološke lastnosti

### Viskoznost pade – velikost delcev se poveča

Če se velikost delcev poveča, pri konstantnem volumskem deležu, se število delcev zmanjša.

Ker je manj interakcij med delci, je viskoznost suspenzije manjša.

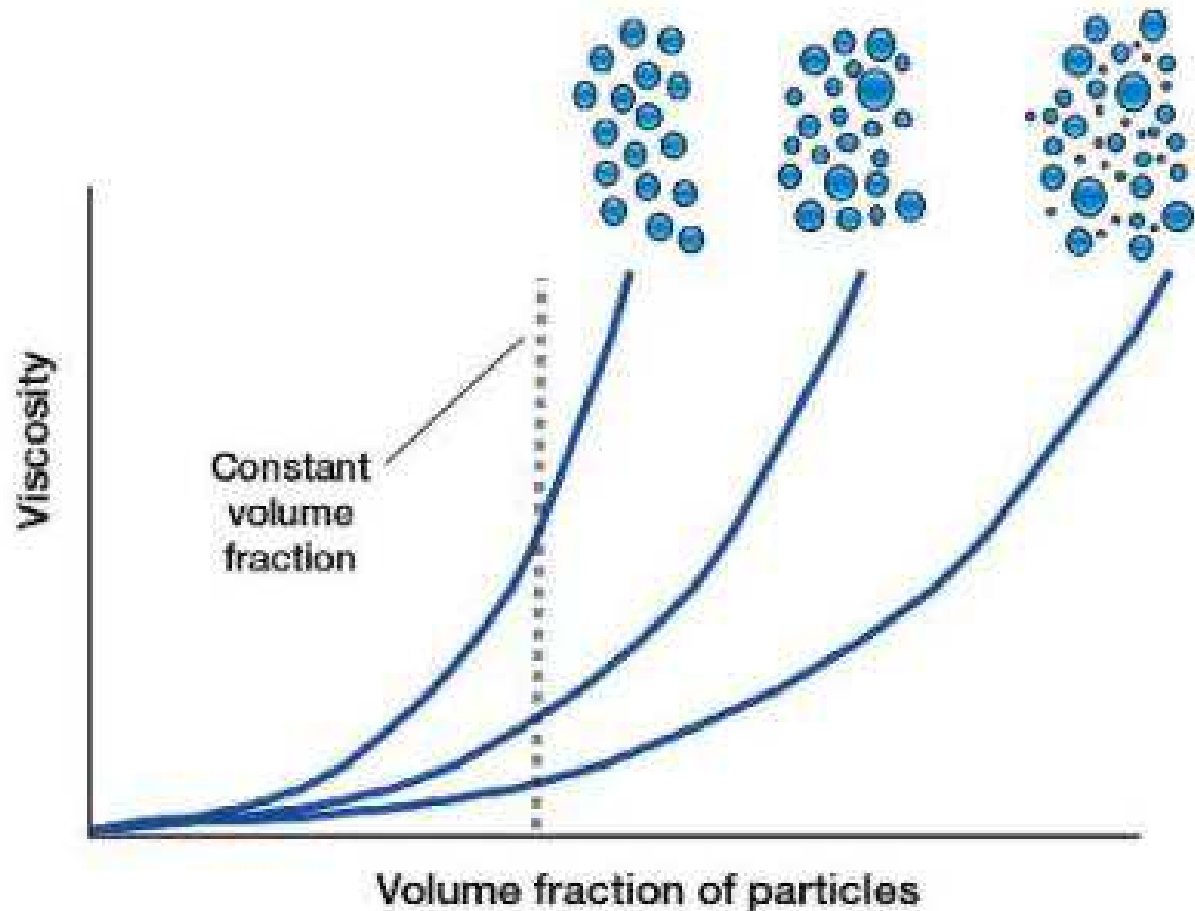
Če so med delci interakcije pri katerih prevladujejo šibke sile, je učinek izrazitejši pri nizkih strižnih hitrostih.



## Vpliv porazdelitve velikosti delcev na reološke lastnosti

Delci z široko porazdelitvijo velikosti (velika polidisperznost) se lažje pakirajo med seboj kot delci z ozko porazdelitvijo velikosti (bolj enotna velikost).

To pomeni da pri široki porazdelitvi velikosti delcev več prostora za drsenje delcev eden mimo drugega v strižnem polju. Posledično suspenzija lažje "teče" ima manjšo viskoznost

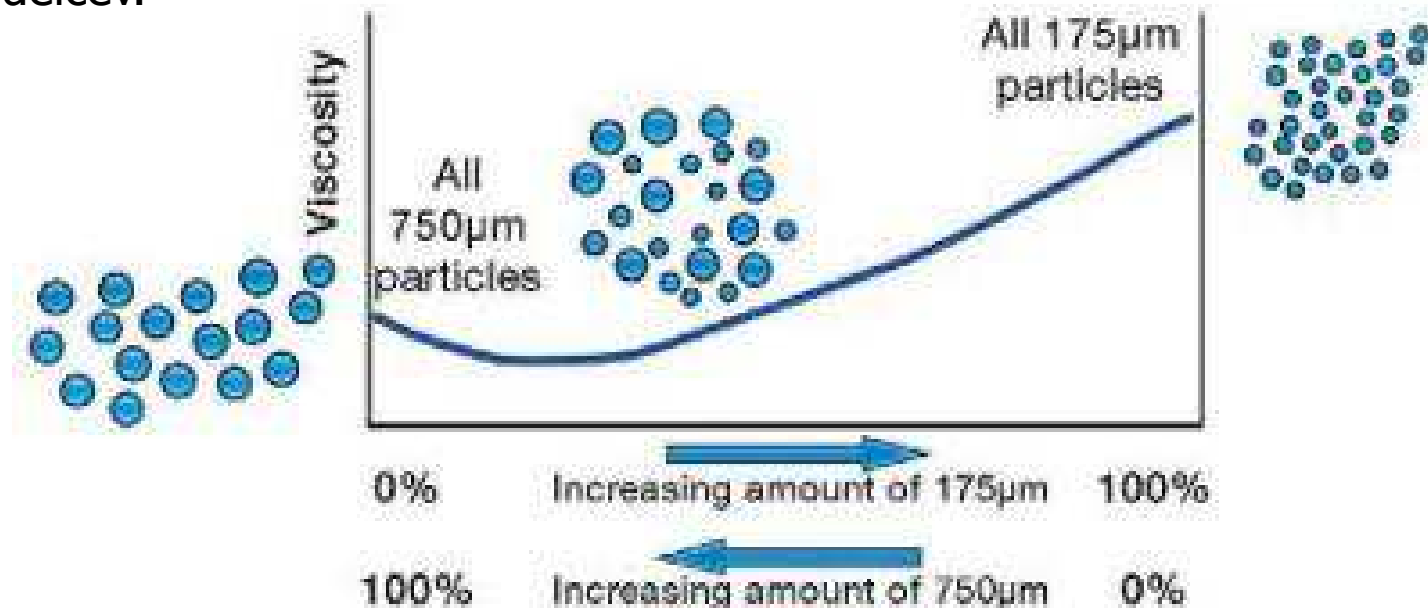


## Vpliv porazdelitve velikosti delcev na reološke lastnosti

Pri konstantnem volumskem deležu v suspenziji bo suspenzija imela nižjo viskoznost če bo prisoten majhen delež manjših delcev, kot bi jo imela, če bi vsebovala la velike ali le majhne delce.

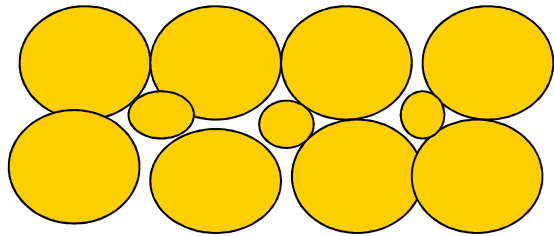
Razlog: gre za dva vpliva (1) sprememba števila interakcij med delci ki se spreminja z velikostjo delcev (2) sprememba polidisperznosti.

Voliv polidisperznosti je prevladujoč pri določenem razmerju velikosti prisotnih delcev.



# Vpliv porazdelitve velikosti delcev na reološke lastnosti

vplivi porazdelitve velikosti delcev postanejo pomembni, ko je  $\Phi > 0.2$

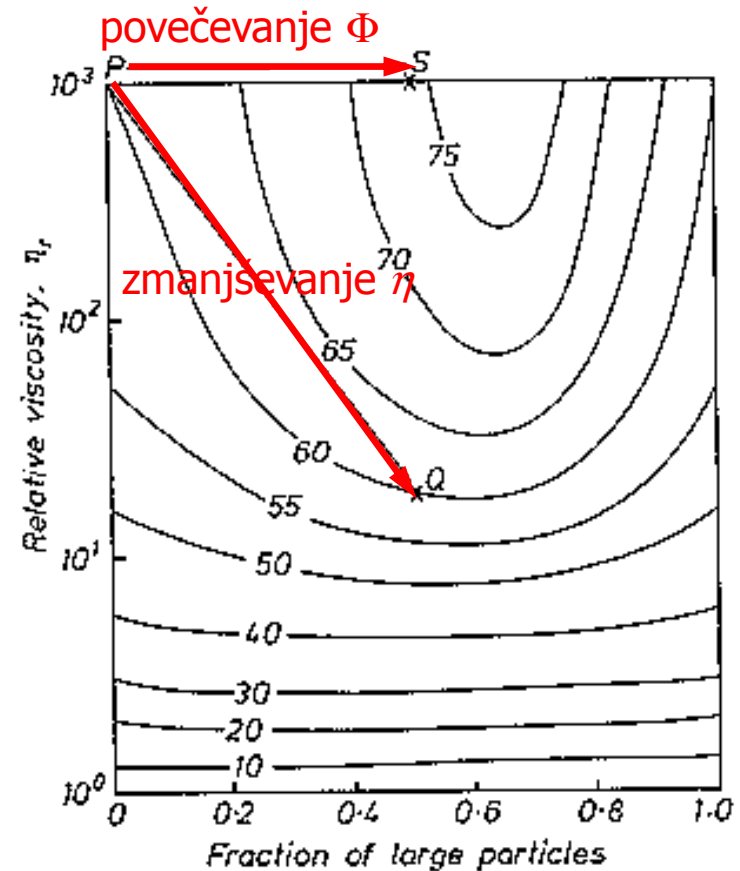


$$\phi_m = .74$$

suspenzije okroglih delcev dveh velikosti (bimodalni), razmerje radijev 5:1

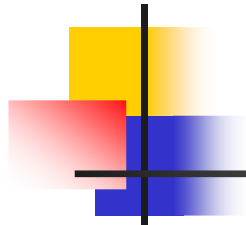
suspenzije različnih volumskih deležev  $\Phi$

različna razmerja vsebnosti velikih in malih delcev



## Koncentrirane suspenzije

$\Phi_m$  = maksimalna frakcija pakiranja


$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{suspenzije}}}{\eta_{\text{disp.medija}}}$$

Nizke koncentracije  $\Phi$  do 1 %

Einstein

$$\eta = \eta_s \cdot \eta_r = \eta_s (1 + 2.5\Phi)$$

Višje koncentracije  $\Phi$  do 5 %

(Batchelor)

$$\eta_r = 1 + 2.5\Phi + 5.9\Phi^2$$

(Frankel-Acrivos)

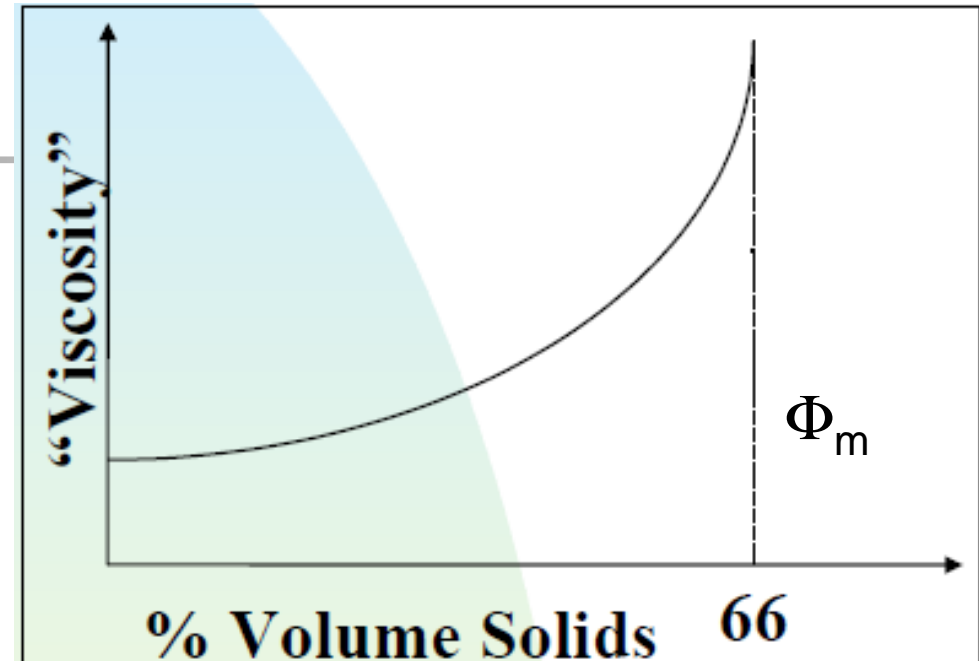
$$\eta_r = \frac{9}{8} \frac{(\Phi / \Phi_m)^{1/3}}{1 - (\Phi / \Phi_m)^{1/3}}$$

(Maron-Pierce) (Quemada)

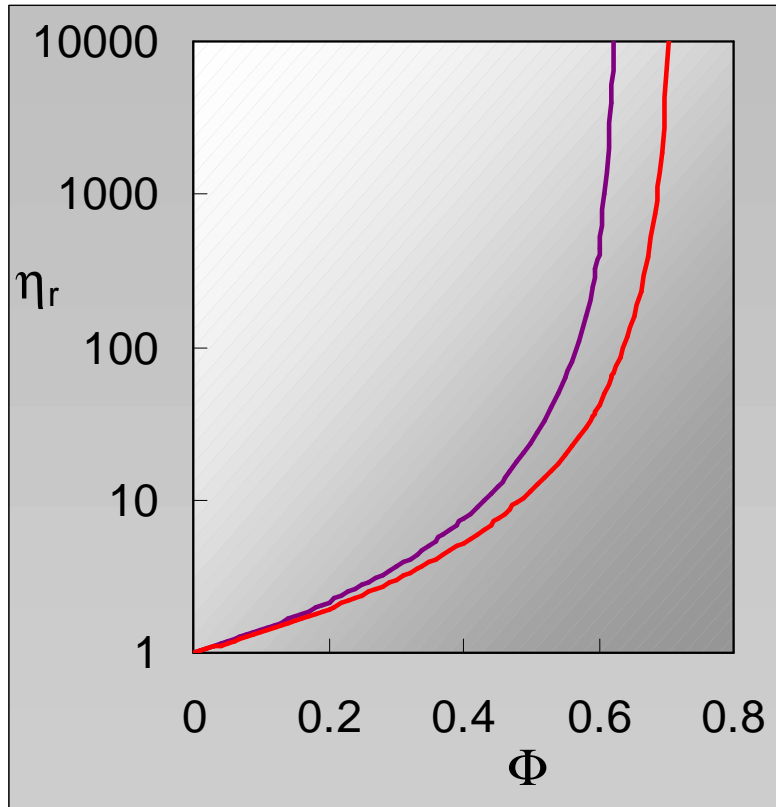
$$\eta_r = (1 - \Phi / \Phi_m)^{-2}$$

(Krieger Dougherty)

$$\eta_r = (1 - \Phi / \Phi_m)^{-\Phi_m} \cdot [\eta]$$



Strižno odvisno upadanje  
viskoznosti suspenzije  $\Phi_m = f(\tau)$

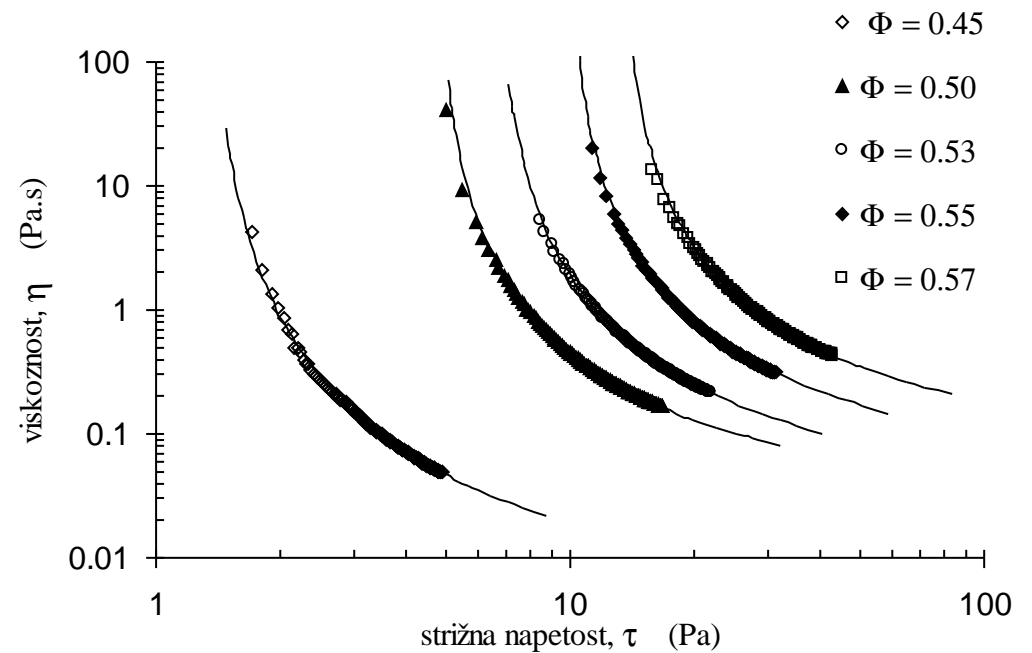


za  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$

$\Phi_m \rightarrow \Phi_{m,0} = 0.63$

za  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$

$\Phi_m \rightarrow \Phi_{m,\infty} = 0.71$





## Vpliv koncentracije delcev na reološke lastnosti

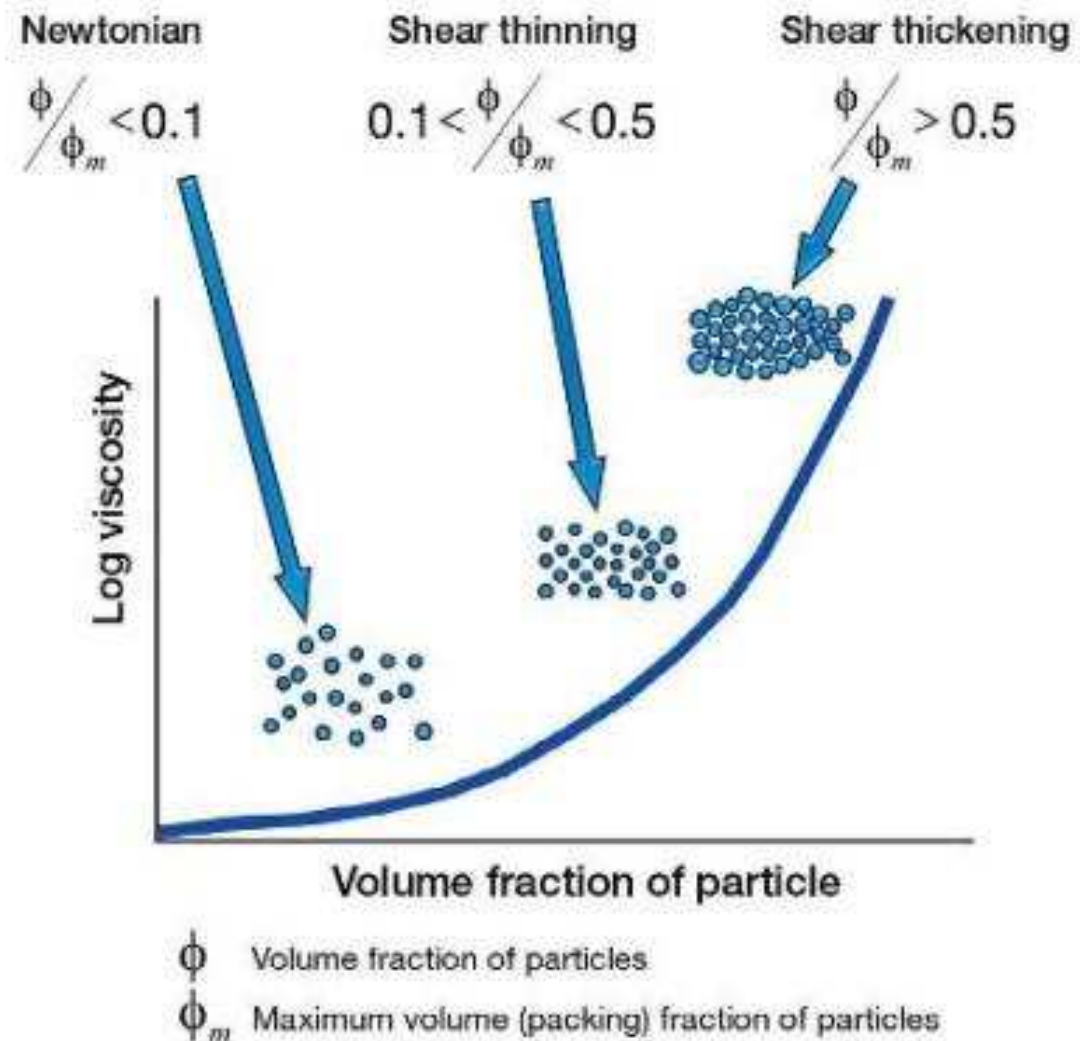
disperzni medij: newtonska tekočina

Pri enaki velikosti delcev se z naraščanjem koncentracije delcev spreminja tokovno obnašanje suspenzije.

Nizke koncentracije – malo delcev, ni interakcij med delci: Newtonsko obnašanje

Ko je delcev več, da lahko pride do interakcij opazimo strižno odvisno upadanje viskoznosti suspenzij

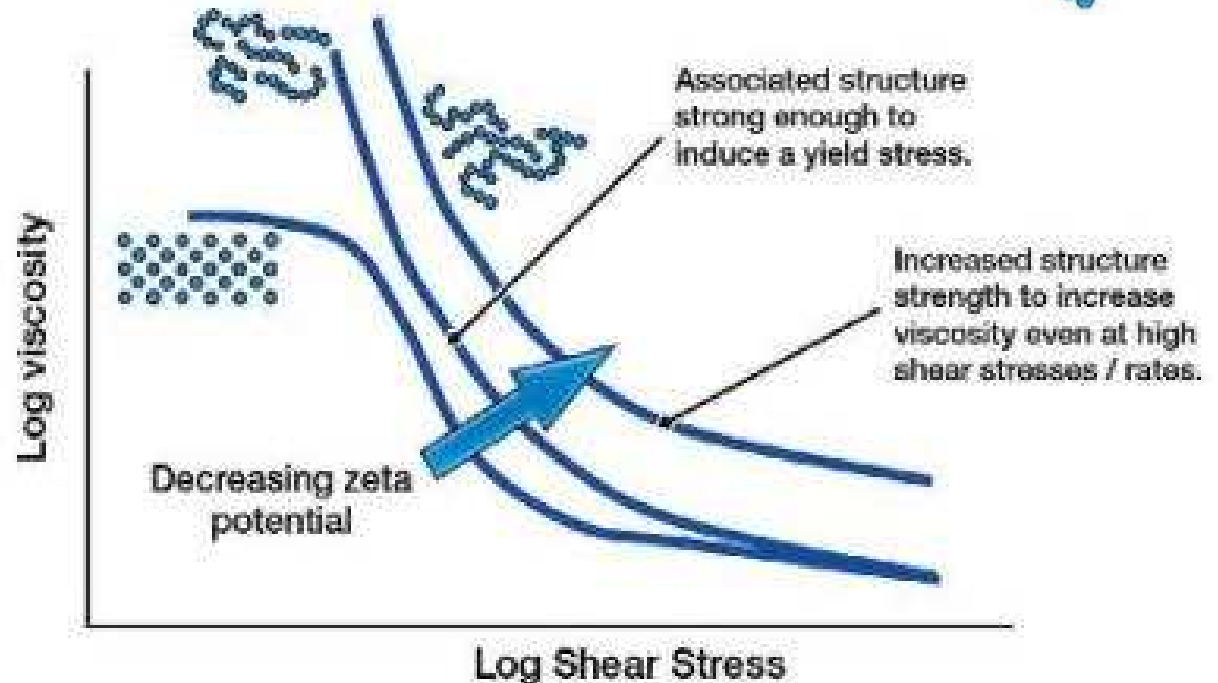
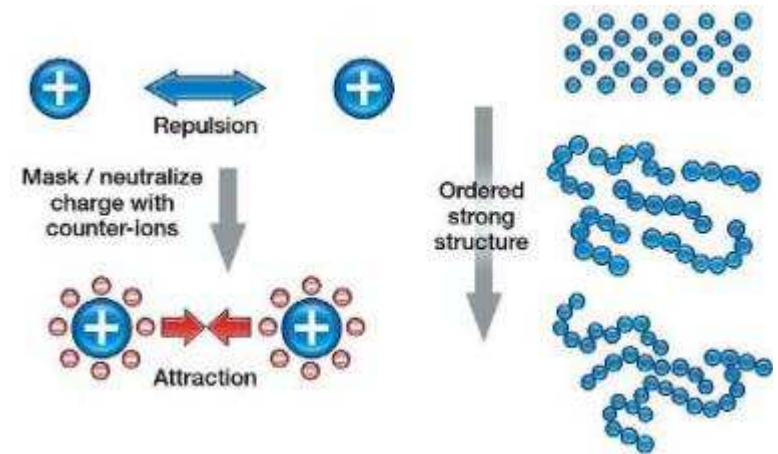
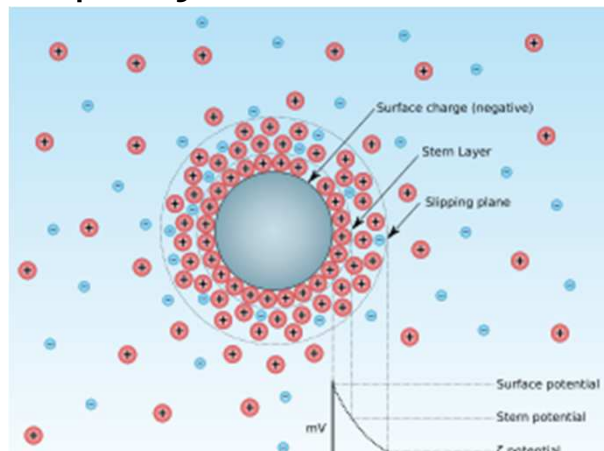
Pri velikem številu delcev je premalo prostora, da se pri velikih strižnih hitrostih uredijo v strižni tok, zato strižno polje povzroči dilatanco.



## Zeta Potencial in reološke lastnosti suspenzij večjih delcev (nad mikron)

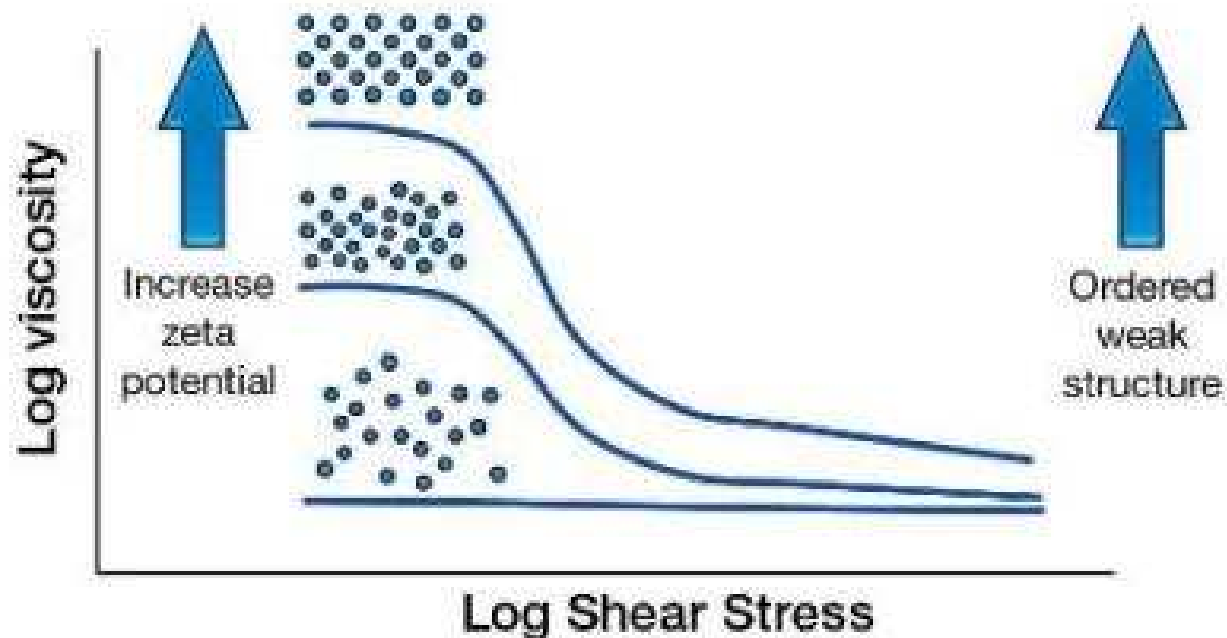
Zeta potencial je elektrokinetični potencial koloidnih sistemov (razlika v električnem potencialu med disperznim medijem in stacionarno plastjo tekočine ob površini delca). Vrednost potenciala je povezana s stabilnostjo koloidne disperzije.

Če se potencial zmanjša prevladujejo Van der Waalsove privlačne sile, posledica je tvorba flokul, zato viskoznost suspenzije naraste.



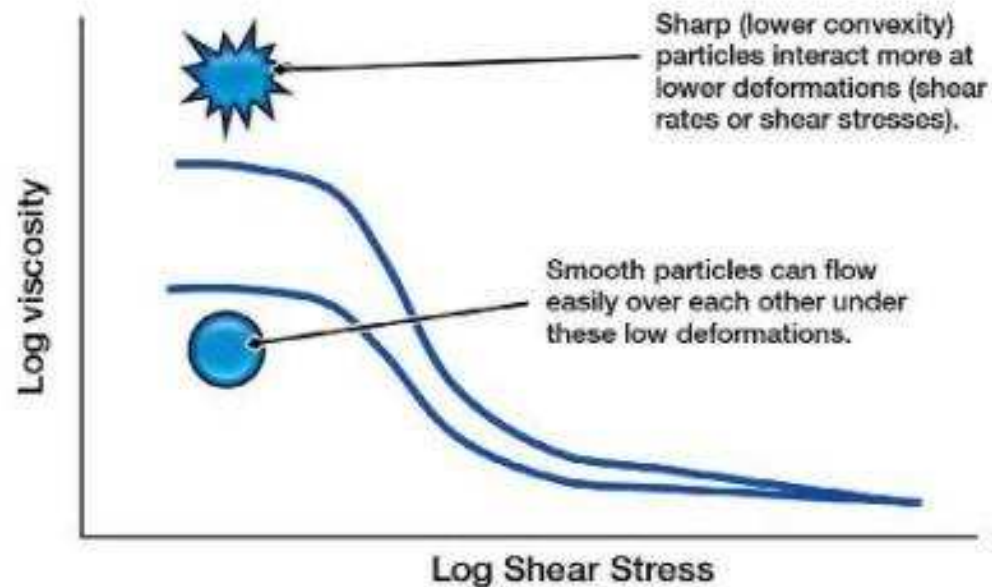
## Zeta Potencial in reološke lastnosti suspenzij manjših delcev (pod mikron)

Če zeta potencial poveča, so delci prisiljeni ostati v bolj oddaljenem položaju zaradi naboja) bolj, kar jih pri toku suspenzije ovira. Posledično viskoznost suspenzije naraste.



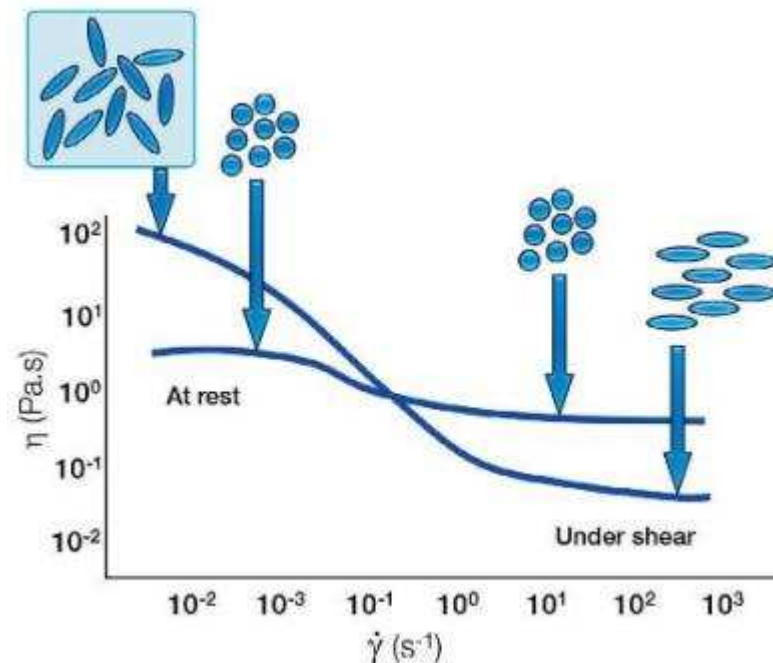
## Vpliv oblike delcev na reološke lastnosti

Površina in oblika delcev pri enakem volumskem deležu vpliva na možnost interakcij med delci. Pri delcih z ostrimi nepravilnimi oblikami je več možnosti interakcij in večji mehanski odpor proti toku suspenzije, zato viskoznost (tudi mejna napetost) naraste..



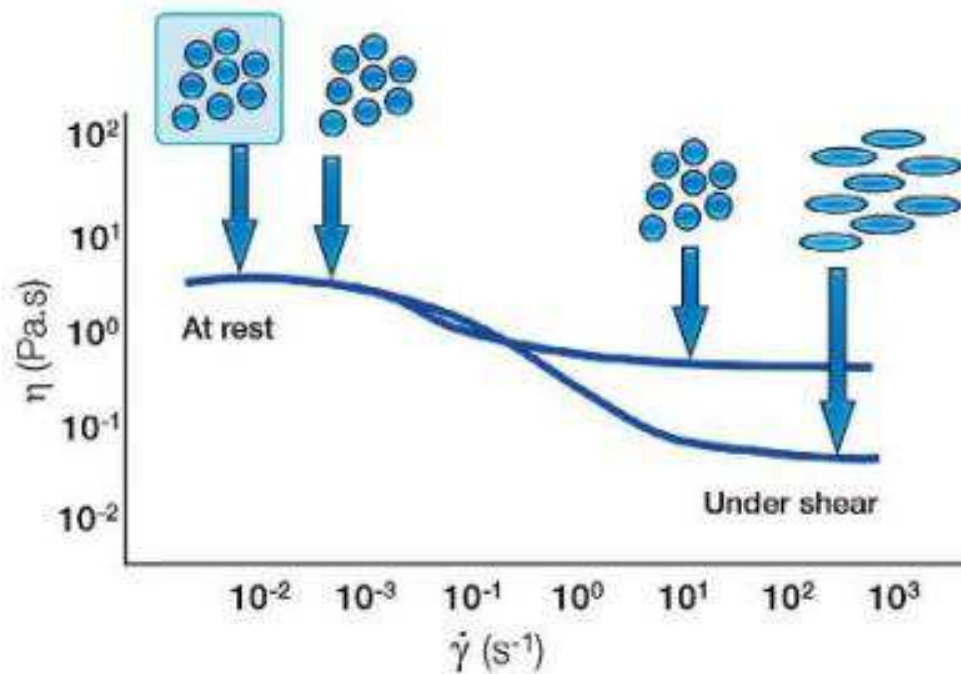
## Vpliv oblike delcev na reološke lastnosti

Za sferične delce pri katerih prevladujejo šibke privlačne sile le te pod vplivom strižne sile razpadejo, to opazimo kot strižno osvisno upadanje viskoznosti. Pri podolgovatih elipsastih delcih, ki so naključno porazdeljeni, se notranja struktura močnejše upira pri urejanju v strižni tok (višja viskoznost), pri večjih strižnih silah pa se alžje orientirajo v smeri toka (nižja viskoznost).



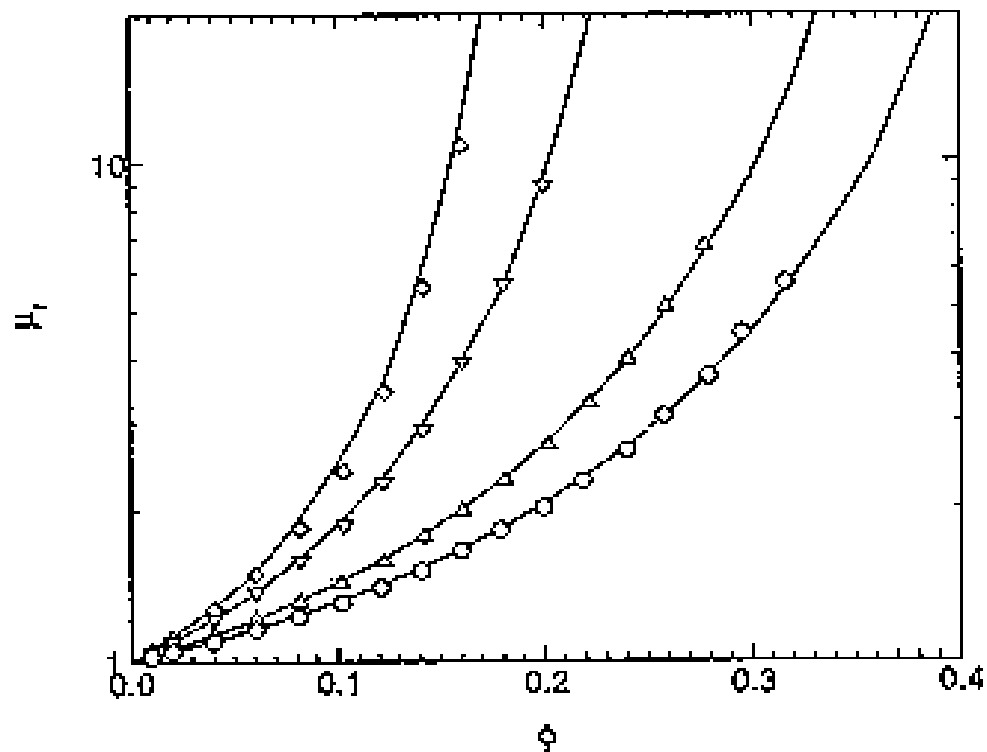
## Vpliv oblike delcev na reološke lastnosti

Pri mehkih delcih strižna sila spremeni obliko delca v smeri strižnega toka. Posledica je lažje urejanje v strižni tok, in izrazitejše strižno odvisno upadanje viskoznosti.

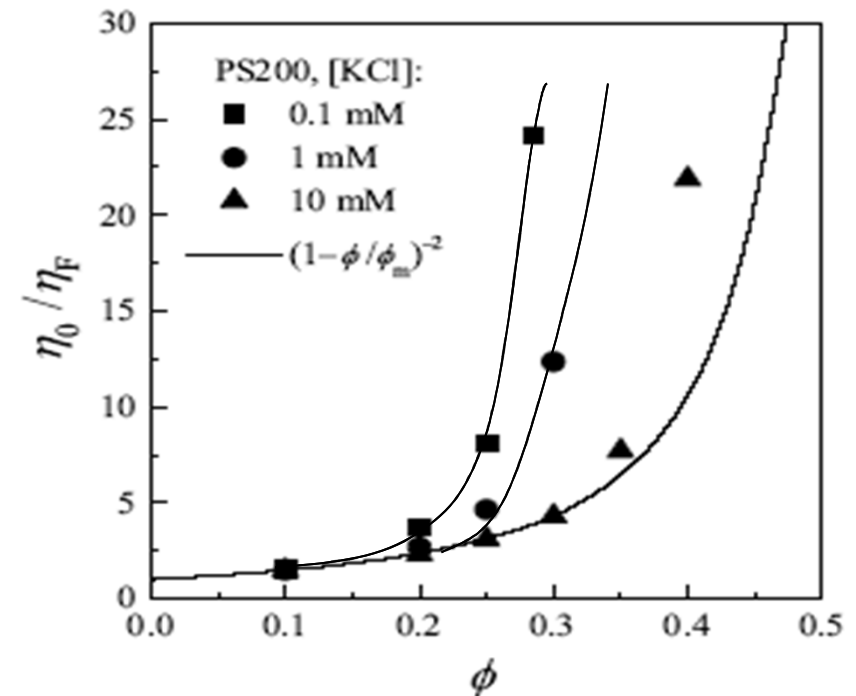


## Vpliv oblike delcev na $\Phi_m$

$\eta_{r,0}$  za suspenzije okroglih delcev in cilindričnih delcev z različnimi razmerji (premer/dolžina) : 5, 10, 20, 20 10 5



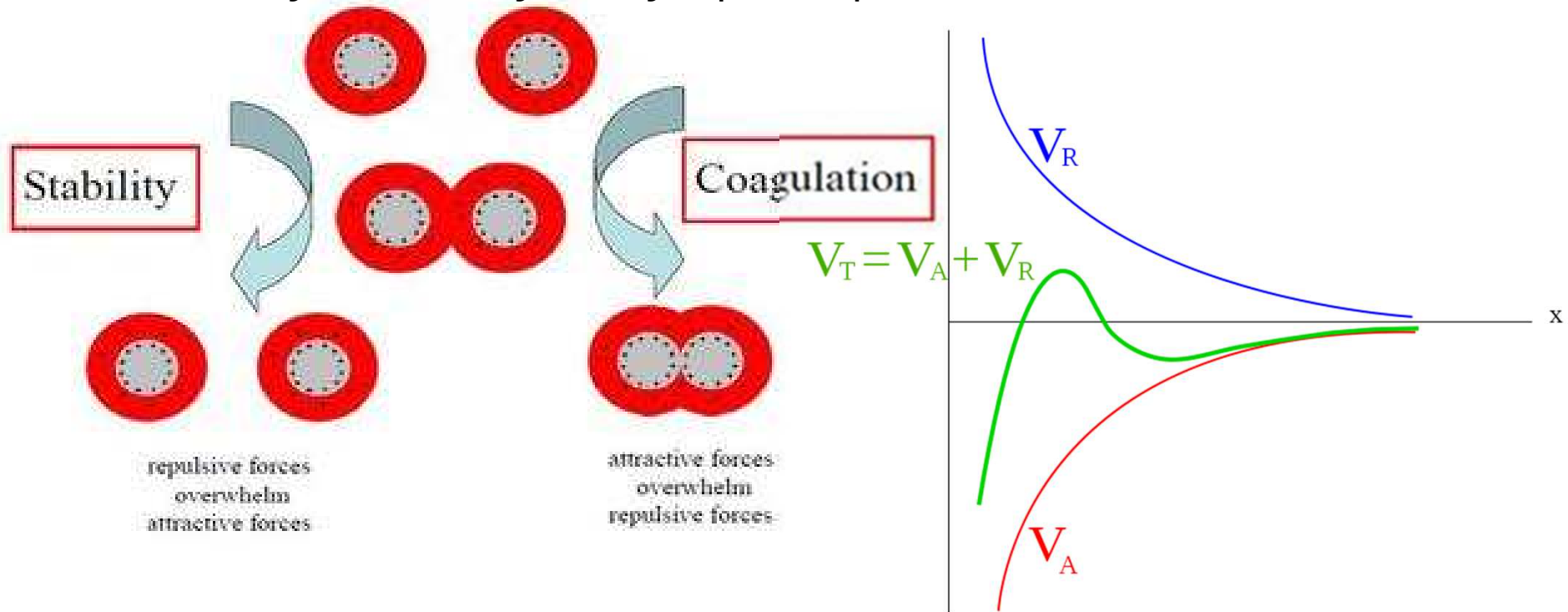
Vpliv ionske moči na koloidno stabilnost - posledično na viskoznost in  $\Phi_m$



# DLVO THEORY

Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek

Združuje učinke privlačnih Van der Waalsovih sil in elektrostatskega odboja zaradi dvojne dvojne plasti s protioni.



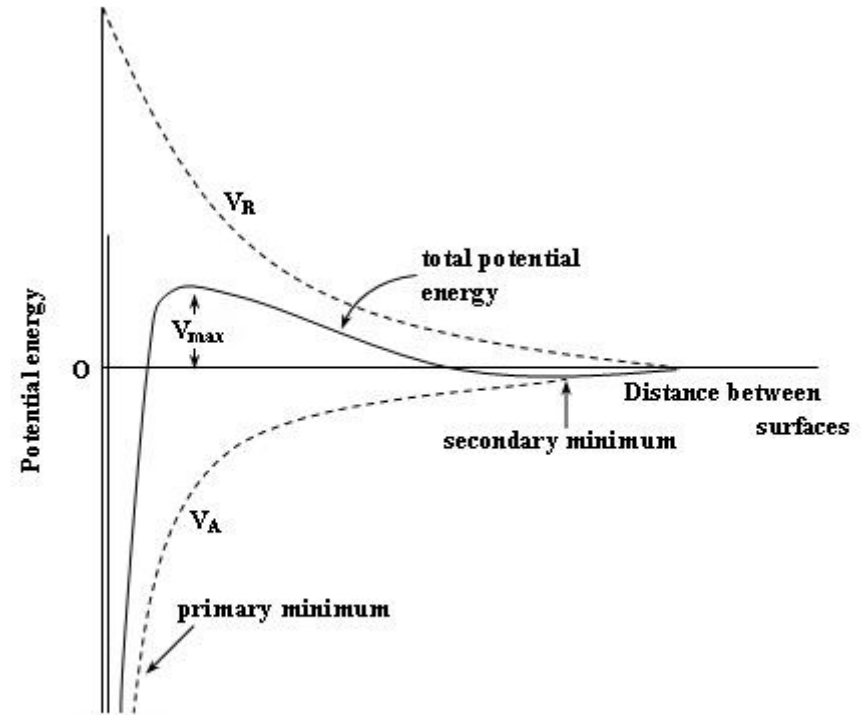
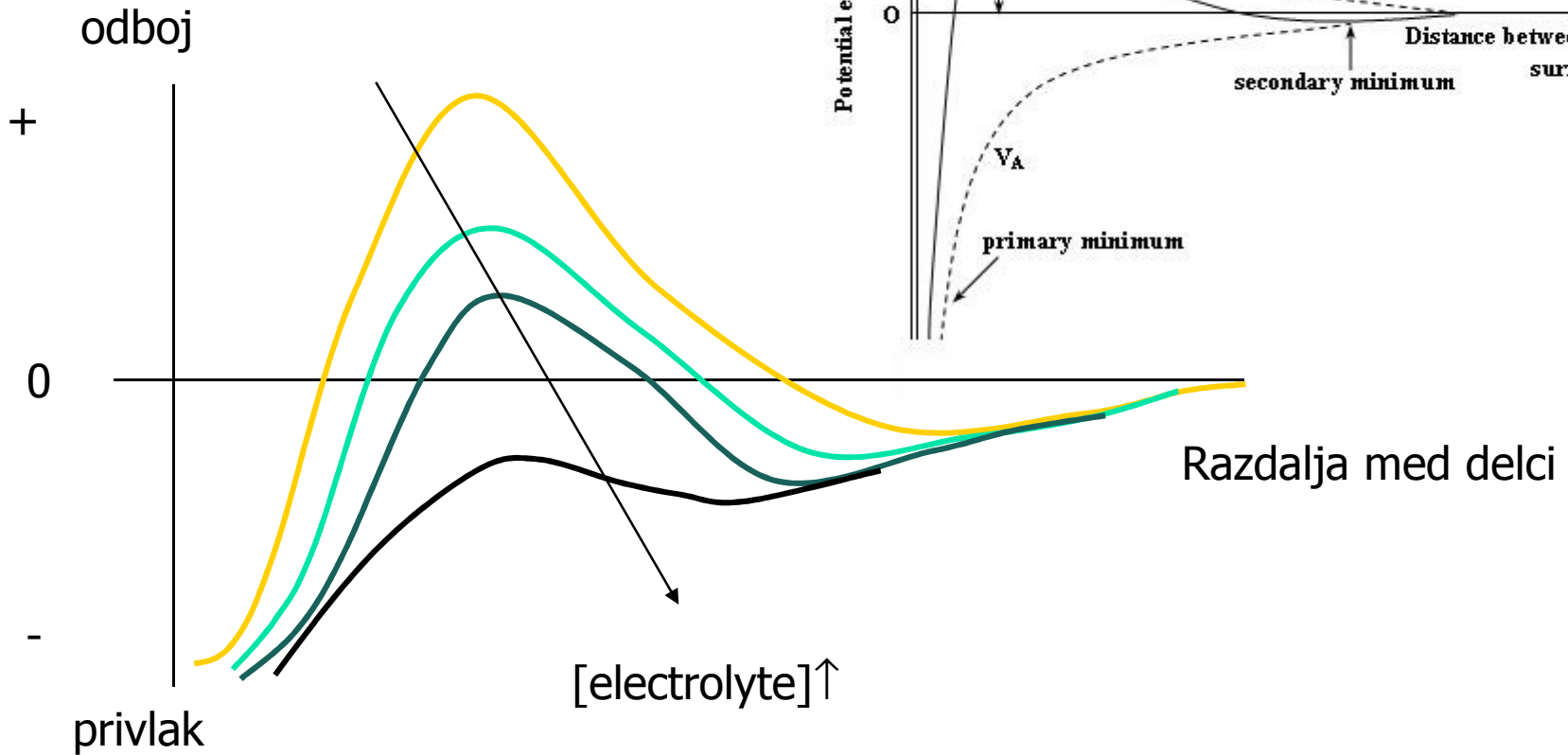
Trdni delci postanejo električno nabiti, če jih potopimo v vodo, med njimi obstajajo odbojne sile, če je vsota potencialov večja od nič.



# DLVO THEORY



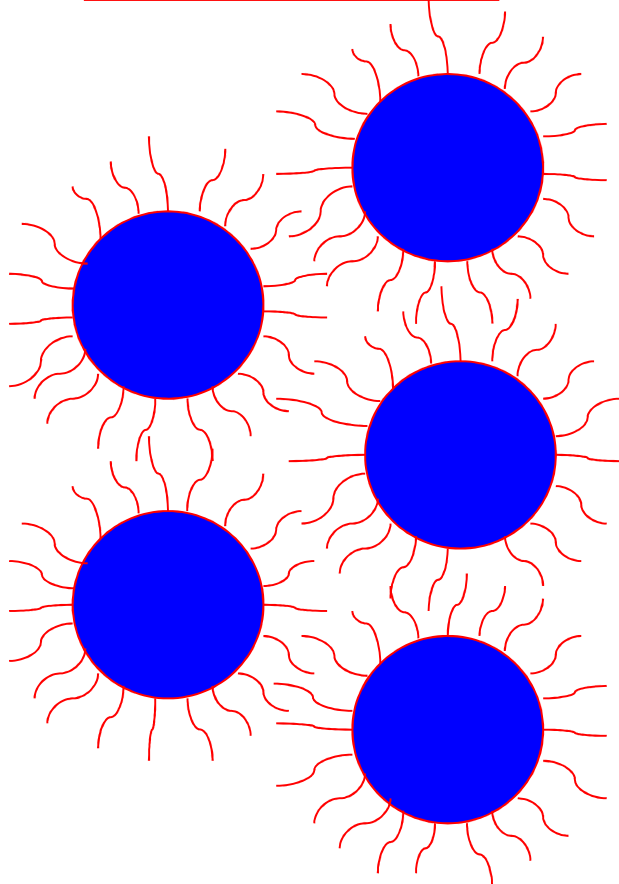
Celokupni potencial energije interakcij



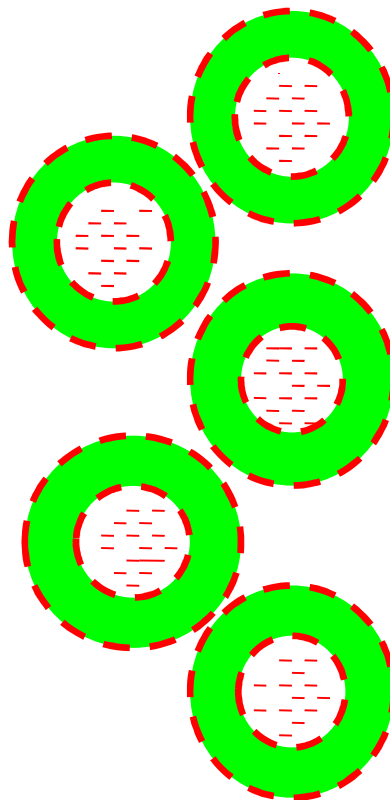
## Načini stabilizacije delcev v suspenziji

Stabilizacija delcev ima odločilen vpliv na reološke lastnosti suspenzij

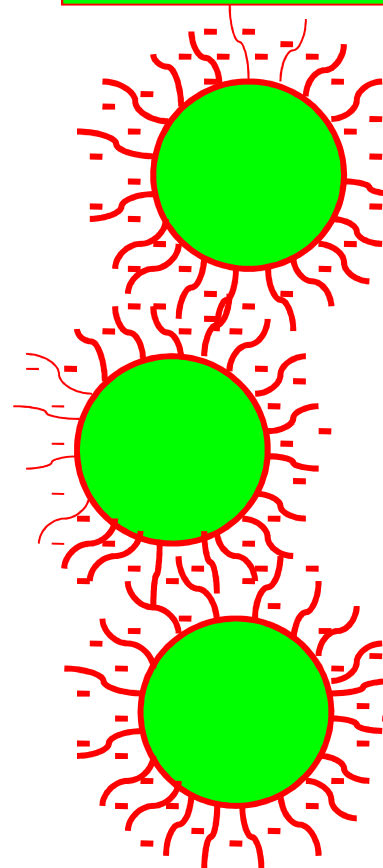
Sterična  
stabilizacija



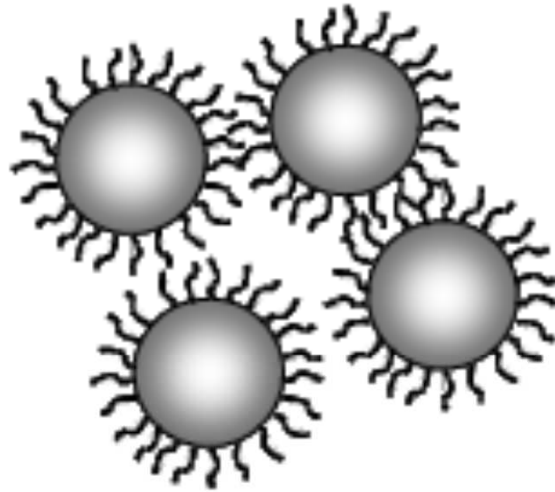
Elektrostatična  
stabilizacija



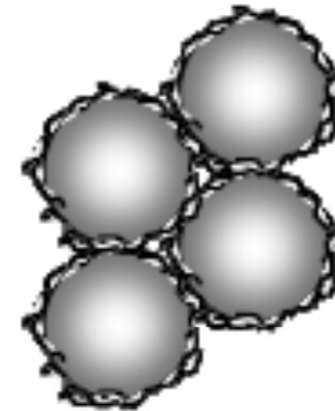
Elektro sterična  
stabilizacija



## Vpliv topila na stabilizacijo delcev v suspenziji



Dobro topilo: sterična stabilizacija



Slabo topilo: flokulacija