Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

О ПРЕДЕЛАХ ТЕКУЧЕСТИ, КРИТИЧЕСКОЙ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ И КРИТИЧЕСКОЙ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ РЕЛАКСИРУЮЩИХ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 II 1955)

Впервые Максвеллом (1) было сформулировано понятие о релаксации упругих напряжений в телах, являющейся следствием универсального теплового движения частиц. В связи с этим релаксация должна проявляться при любых напряжениях, даже самых малых. С другой стороны, в теории пластичности предел текучести (упругости) $P_к$ определяется как напряжение, ниже которого течение невозможно, следовательно, теоретически невозможна и релаксация максвелловского типа (необратимая). Таким образом, указанные два феноменологических понятия являются взаимно исключающими. Принципиальное отсутствие текучести ниже истинного $P_к$ обосновывают уравнением Шведова — Бингама (2–4) $P = P_к + \eta^* \dot{\varepsilon}$, в котором при $P < P_к$ $\dot{\varepsilon} = 0$ и $\eta^* = (P - P_к)/\dot{\varepsilon}$ играет роль вязкости истинного релаксационного течения, наступающего только при $P > P_к$ (5). На этом основании в коллоидной химии принято считать, что пределом текучести ($P_к > 0$) и структурой обладают только нетекучие (при $P < P_к$) тела (гели), тогда как в телах текучих при $P \to 0$ считается $P_к = 0$ и отрицается структура (золи). Однако именно на примере коллоидных систем (и аморфных тел), проявляющих релаксационное течение при самых малых P и в то же время, как нами было показано, обладающих комплексом упруго-прочностных свойств, явно указывающих на наличие структуры, обнаруживается противоречивость прежних представлений о $P_к$ и необходимость введения новых, более общих.

Было показано (6, 7), что нижним пределом текучести $P_к$ следует считать напряжение, отвечающее переходу из области постоянной вязкости η_1 при $P \leqslant P_к$ в область переменной вязкости $\eta_2 = f(P)$ при $P \geqslant P_к$, и что пределом текучести и разрушающейся структурой могут обладать и тела текучие при $P \to 0$. Было сформулировано (7), что при $\dot{\varepsilon} \leqslant \dot{\varepsilon}_к$ и при $P \leqslant P_к$ $\dot{\varepsilon} \neq 0$, $\dot{\varepsilon} = P/\eta_1$, $\eta = \eta_1 = \text{const}$, $\Delta P = P_r - P_s = 0$; при $\dot{\varepsilon} \geqslant \dot{\varepsilon}_к$ и при $P \geqslant P_к$ $\dot{\varepsilon} = P/\eta_2$, $\eta = \eta_2 = f(P)$, $P_r > P_s$, $\Delta P = P_r - P_s > 0$, где $P_r = f(\dot{\varepsilon})$ — прочность, отвечающая максимуму кривой $(P - \varepsilon)\dot{\varepsilon}$, P_s — напряжение, поддерживающее стационарное течение. Реальные тела являются более сложными, чем идеальное максвелловское тело, они отвечают комбинациям типа кельвино-максвелловских тел (6), но их поведение при длительной деформации при малых $P < P_к$ можно уподобить максвелловскому телу с некоторыми эффективными значениями модуля E и времени релаксации ϑ.

Рассмотрим поведение максвелловского тела в условиях $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, примененных нами экспериментально (7). Исходя из общего уравнения Максвелла $dP/d\tau = E\, d\varepsilon/d\tau - P/\vartheta$ при условии $P = 0$ при $\tau = 0$, получаем развитие напряжения во времени $P = P_s(1 - e^{-\tau/\vartheta})$, согласно которому

при $\tau = \infty$ достигается стационарное течение при $P = P_s = \eta_1 \dot{\varepsilon}$. При этом соотношение упругой ε_e и вязкой ε_v (необратимой) деформаций в общей деформации $\varepsilon = \dot{\varepsilon}\tau = \varepsilon_e + \varepsilon_v$ выражается: $\varepsilon_e = \dot{\varepsilon}\vartheta(1 - e^{-\tau/\vartheta})$, $\varepsilon_v = \dot{\varepsilon}\tau - \dot{\varepsilon}\vartheta(1 - e^{-\tau/\vartheta})$, откуда при $\tau = \infty$ предельная упругая деформация $(\varepsilon_e)_\infty = \dot{\varepsilon}\vartheta = P_s/\eta_1 \vartheta$ и $P_s = (\varepsilon_e)_\infty E$. При $\tau \ll \vartheta$ $\varepsilon_e \approx \dot{\varepsilon}\tau = \varepsilon$, т. е. когда тело обладает очень большими ϑ по сравнению с временем деформации τ, полная деформация практически равна упругой и, соответственно, $\varepsilon_v \approx 0$.

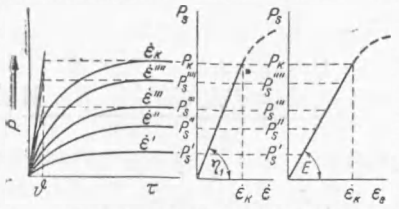


Рис. 1

Найдя ϑ при режиме $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ методом компенсации (7) как $\vartheta = P_s \Big/ \left(\frac{dP}{d\tau}\right)_{\tau \to 0}$ или при режиме $\varepsilon = \text{const}$ по Шведову (2), для каждой $\dot{\varepsilon}$ можно определить предельную $(\varepsilon_e)_\infty$, отвечающую $P = P_s$, и для $\dot{\varepsilon}_к$ соответствующую критическую упругую деформацию $\varepsilon_к = \dot{\varepsilon}_к \vartheta$, являющуюся характерным параметром системы (рис. 1). Следовательно истинный предел текучести (упругости, пропорциональности)

$$P_к = \dot{\varepsilon}_к \eta_1 = \varepsilon_к E \qquad (1)$$

определяется не только по скорости деформации и вискозиметрической кривой (рис. 2), но и по величине критической упругой деформации $\varepsilon_к$. Лишь при достижении критической упругой, а не полной деформации начинается разрушение структуры. В телах с $\vartheta \gg \tau$, $\varepsilon_e \approx \varepsilon$ и $\varepsilon_v \approx 0$, определение $P_к$ по $\varepsilon_к$ теоретически должно совпадать с определением $P_к$ по общей деформации ε, применяемым в теории пластичности.

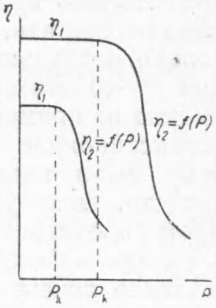


Рис. 2

Сказанное устанавливает общность определения $P_к$ для твердо-пластичных тел с высоким ϑ и для жидко-текучих тел с малым ϑ, соизмеримым с τ опыта. В последнем случае определение $P_к$ по ε теряло бы смысл, что и привело, очевидно, к неправильному мнению о невозможности существования предела текучести $P_к$ у тел текучих при $P \to 0$. В отличие от обычных представлений (2, 4, 5) нами было указано (7), что истинный предел текучести $P_к$, являющийся нижним пределом прочности структуры, связан с началом разрушения связей.

Если $\dot{\varepsilon} \gg \dot{\varepsilon}_к$ и даже $\dot{\varepsilon} > \dot{\varepsilon}_к$, при достижении $\varepsilon_e = \varepsilon_{к_*} = \varepsilon_r$ наступает разрушение. Полагая $\varepsilon_r = \dot{\varepsilon}\vartheta(1 - e^{-\tau_r/\vartheta})$, найдем, что при этих условиях $(1 - e^{-\tau_r/\vartheta}) \ll 1$ и $\tau_r \ll \vartheta$. Следовательно, до $\tau = \tau_r$ $P = E\dot{\varepsilon}\tau = E\varepsilon$, т. е. до разрушения при $P = P_к = P_r$ кривая $(P - \varepsilon)_{\dot{\varepsilon}}$ для максвелловского тела линейна в соответствии с законом Гука.

Определим скорость релаксации $V_{рел}$ как $\frac{1}{\varepsilon_e} d\varepsilon_v/d\tau$. При методах $\varepsilon = \text{const}$ и $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, согласно вышеуказанному, это дает при любых τ $V_{рел} = 1/\vartheta$. Так как $\dot{\varepsilon}_к = \varepsilon_к/\vartheta = \varepsilon_к V_{рел}$, найдем, что системы с большими $\varepsilon_к$ и с малыми ϑ (с большими $V_{рел}$) допускают большие $\dot{\varepsilon}_к$ без разрушения структуры, позволяющие легко обнаружить постоянную вязкость $\eta_1 = \text{const}$ при $P \ll P_к$. Такие системы мы назвали жидко-пластичными (неньютоновские жидкости, обладающие упругостью сдвига). Например,

для исследованного нами олеогеля ([7]) $P_к = 94$ дин/см², $\vartheta = 32$ сек. и $\dot{\varepsilon}_к = 0{,}006$ сек$^{-1}$, откуда $\varepsilon_к = 0{,}192$ и релаксационный модуль $E = P_к/\varepsilon_к = 490$ дин/см². Наоборот, твердо-пластичными системами являются те, у которых ϑ велики и $\varepsilon_к$ малы, они характеризуются очень низкими $\dot{\varepsilon}_к$, в большинстве случаев лежащими за пределами чувствительности приборов. Парадоксально, что истинный предел текучести $P_к$ практически может быть определен в более, а не в менее текучих системах.

Реальное тело содержит набор различных связей, которые целесообразно характеризовать соответствующими значениями $\varepsilon_{кi}$ и ϑ_i*. На основании предыдущего можно сказать, что при наименьших $\dot{\varepsilon}_{кi} = \varepsilon_{кi}/\vartheta_i$ будут разрушаться связи с наименьшими $\varepsilon_{кi}$ и с наибольшими ϑ, т. е. наиболее жесткие связи. По мере возрастания $\dot{\varepsilon}$ разрушению будут подвергаться связи с большими $\varepsilon_{кi}$ и с меньшими ϑ_i, т. е. более гибкие связи. Общее поведение тела при $P \geqslant P_к$ будет определяться распределением связей по $\varepsilon_{кi}$ и ϑ_i. При узком наборе разрушение большого числа связей произойдет в узком интервале $\dot{\varepsilon} > \dot{\varepsilon}_к$ и кривая $\eta_2 = f(P)$ будет крутой (при одновременном разрушении всех связей тело ведет себя как хрупкое), при широком наборе — пологой. Крутизна этого участка кривой $\eta_2 = f(P)$ и соотношение величин нижнего $P_к$ и верхнего $P'_т$ пределов текучести и определяет степень пластичности тела.

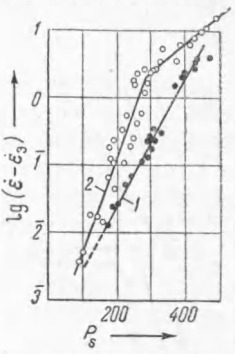


Рис. 3. $\lg(\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_э) = f(P_s)$ для 4% олеогеля нафтената алюминия в декалине. *1* — до старения; *2* — после старения в течение 1 года

Течение системы при $P \geqslant P_к$ можно рассматривать в соответствии с ([8]) как состоящее из двух видов: истинно релаксационного течения первичных частиц, аналогичного течению при $P \leqslant P_к$, характеризующегося скоростью $\dot{\varepsilon}_1$, экстраполированной в область $P > P_к$, и течения более крупных комплексов со скоростью $\dot{\varepsilon}_2$, получающих, в соответствии с нашими предположениями, возможность перемещаться после разрыва некоторых связей, т. е. $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2$. Допуская на основании экспериментальных данных ((6), рис. 3)**, что $\dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_{2к} e^{m(P-P_к)}$, получаем

$$P_s = \dot{\varepsilon}_к \eta_{l1} + \frac{1}{m} \ln \dot{\varepsilon}_2 / \dot{\varepsilon}_{2к} = P_{к\,ньютон} + P_{пласт} \qquad (2)$$

или, в соответствии с (1):

$$P_s = \varepsilon_к E + 1/m \ln \dot{\varepsilon}_2 / \dot{\varepsilon}_{2к} = P_{к\,упр} + P_{пласт}, \qquad (3)$$

где $\dot{\varepsilon}_{2к}$ — значение $\dot{\varepsilon}_2$, экстраполированной до $P = P_к$. Когда при очень больших ϑ $\dot{\varepsilon}_к$, а следовательно, и скорость $\dot{\varepsilon}_1$, экстраполированная в область $P > P_к$, ничтожно малы, скорость течения $\dot{\varepsilon}$ в области $P > P_к$ практически будет определяться только скоростью $\dot{\varepsilon}_2$, зависящей от разрушения структуры, тогда $\dot{\varepsilon}_1 \ll \dot{\varepsilon}_2$ и $\dot{\varepsilon}_2 \approx \dot{\varepsilon}$. Задавшись некоторой минимальной практически обнаружимой скоростью течения $\dot{\varepsilon}_{мин} = \dot{\varepsilon}_{к\,пр}$, получим

$$P = P_{к\,пр} + \frac{1}{m} \ln \dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}_{к\,пр}, \qquad (4)$$

---

* В теории высокополимеров применяют представление о наборе времен релаксации, однако не рассматривают предельных упругих деформаций.

** Измерения $\dot{\varepsilon} - P_s$ и $\varepsilon_т - P_s$, лежащие в основе рис. 3 и 4, проведены В. А. Федотовой.

откуда при $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{к\,пр}$ $P = P_{к\,пр} > P_к$, чем и определяется значение практического предела текучести как напряжения, при котором скорость пластического течения (или ползучести) достигает заданного значения $\dot{\varepsilon}_{к\,пр} > \dot{\varepsilon}_к$. В качестве единого значения $\dot{\varepsilon}_{к\,пр}$ можно условно принять значение 10^{-6} сек$^{-1}$, соответствующее достаточно точным и экспериментально доступным приборам.

Из сказанного следует, что при $P < P_к$ и $\dot{\varepsilon} < \dot{\varepsilon}_к$, а тем более при $P < P_{к\,пр}$ все тела в принципе могут обнаруживать релаксационное течение (1). В связи с этим деление тел на твердые и жидкие по признаку наличия истинного предела текучести ($P_к > 0$) или его отсутствия ($P_к = 0$) неправильно. Деление на эти классы с реологической точки зрения является совершенно условным, но оно возможно и целесообразно на основании величины ϑ (максимальной и постоянной при $P < P_к$ и падающей при $P > P_к$), являющейся основной характеристикой текучести тела, и какой-либо условно выбранной общей $\dot{\varepsilon}_{мин}$, например 10^{-6} сек$^{-1}$. В этом случае способность к текучести должна оцениваться при наименьших $P \leqslant P_к$, соответствующих $\vartheta = \text{const}$. Согласно (2) в области $P < P_к$ $P = \dot{\varepsilon}\eta_1 = \dot{\varepsilon}E\vartheta$. Считая, что накладываемые $P \leqslant P_к$ ориентировочно составляют $\leqslant 0{,}1\,E$, найдем, что порядок величины ϑ, обеспечивающий отсутствие видимого течения ($\dot{\varepsilon} < 10^{-6}$ сек$^{-1}$), будет 10^5 сек. и более. Следовательно, тела с $\vartheta > 10^5$ сек. практически будут вести себя как твердые. Явная текучесть тела соответствует $\dot{\varepsilon} > 10^{-4}$ сек$^{-1}$, следовательно, тела с $\vartheta < 10^3$ сек. будут явно жидкими. Системы с $\vartheta = 10^3 - 10^5$ сек. промежуточные.

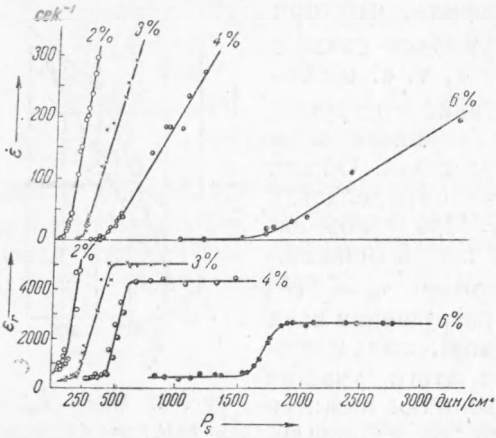


Рис. 4. Гели нафтената алюминия в декалине

Уравнения (2) и (3) относятся к интервалу $P < P_r'$. При $P > P_r'$ в соответствии с почти полным разрушением структуры действует уравнение $P = P_r' + \eta^*(\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}')$, подобное шведовскому. Значение P_r' обосновывается и данными по быстрому возрастанию предельной деформации ε_r при $P > P_r'$ (рис. 4). В отличие от распространенных взглядов ([9], [4], [5]), явная текучесть при $P \to 0$ не отрицает в телах истинного предела текучести $P_к$, структуры и возможности ее разрушения; наличие истинного $P_к$ является признаком структуры тела.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
29 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. C. Maxwell, Phil. Trans., **157**, 49 (1868). [2] T. Schwedoff, J. de Phys., (2), 8, 341 (1889); Congr. Internat. de Phys., 1, 478 (1900). [3] E. Bingham, The Fluidity and Plasticity, N. Y., 1922. [4] М. Рейнер, Десять лекций по теоретич. реолог., пер. с англ., 1947. [5] П. А. Ребиндер, Сборн. Нов. методы физ.-хим. исслед. поверхностн. явл., **1**, 5, 1950; П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, ДАН, **71**, 85 (1950); Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Л. Н. Сентюрихина, Колл. журн., **13**, 461 (1951). [6] А. А. Трапезников, Сборн. Нов. методы физ.-хим. исслед. поверхностн. явл., 1, 20, 1950; Колл. журн., **12**, 67 (1950); Тр. Всесоюзн. колл. конф., Киев, 1952. [7] А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, **81**, 1101 (1951); **82**, 97 (1952); **85**, 95 (1954); Докл. на Всесоюзн. колл. конф., Минск, 1953. [8] R. Howink, Sec. Rep. on Visc. and Plast., Amsterdam, 1939. [9] W. Philippoff, Koll. Zs., **71**, 1 (1935); **75**, 142 (1936).