

# Лекция 18. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

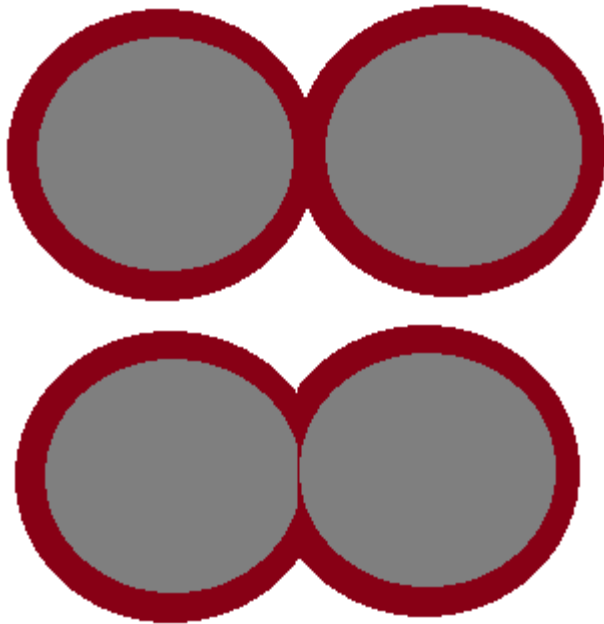
## Структурообразование в дисперсных системах

Контакты между частицами:

*Коагуляционные* (в первичном и вторичном минимуме) и *фазовые* контакты (как в поликристаллах).

Прочность структур определяется числом контактов  $\chi$  и прочностью контакта  $p_1$

$$P_c = \chi p_1. \quad (1)$$



На единице поверхности имеется  $\chi = \frac{1}{(2r)^2}$  контактов.

Прочность коагуляционных контактов (превалируют силы молекулярного взаимодействия,  $A_H = 10^{-19}$  Дж)

$$p_1 = \frac{rA_H}{12h_0^2}. \quad (2)$$

Эта величина изменятся от  $10^{-10}$  до  $10^{-4}$  Н для частиц размером от 10 нм до 1 мм.

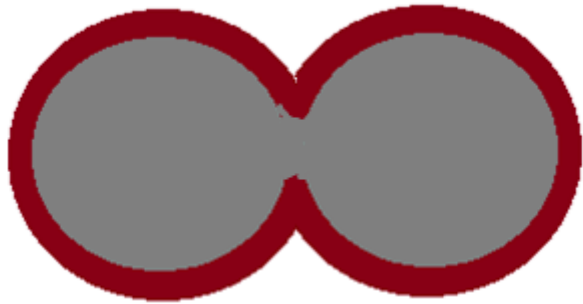
Для таких структур характерно явление *тиксотропии*: после механического разрушения они самопроизвольно восстанавливаются. **Важно**: коагуляционные контакты разрушаются обратимо.

Коагуляционные структуры образуют пигменты в красках, частицы глины и кремнезема.

В случае полного вытеснения стабилизирующих прослоек идет прямой контакт. Включаются другие составляющие сил. При этом их вклад сопоставим с вкладом сил молекулярного притяжения. Величина силы

$$p_1 \approx \frac{N_b e^2}{b^2}. \quad (3)$$

$N_b$  – число связей до десяти. Оценка дает для прочности контакта величину  $10^{-8}$  Н.



В фазовых контактах взаимодействие частиц обусловлено близкодействующими *силами когезии*, реализующимися на площади, существенно превышающей элементарную ячейку. Фазовый контакт можно рассматривать как эффект коалесценции твердых тел (или спекания). Прочность контакта та же

$$p_1 \approx \frac{N_b e^2}{b^2}, \quad (4)$$

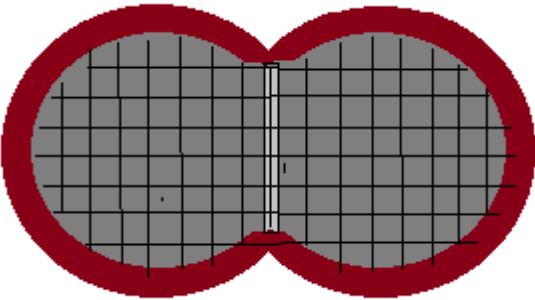
но больше площадь или число связей  $N_b$  (как в поликристаллах, сотни связей) Здесь прочность контакта минимально  $10^{-7}$  Н.

**Важно:** фазовые контакты разрушаются необратимо.

*Кристаллизационные структуры.* Образуются в самых разнообразных системах, в частности, при спекании и прессовании порошков.

Они образуются и при выделении новой фазы из растворов и расплавов, к этой категории относятся *конденсационные* структуры.

Если частицы имеют кристаллическую структуру, то соответствующие структуры называются *конденсационно-кристаллизационными* или *кристаллизационными*.



К их числу относятся бетоны, структуры, формирующиеся при спекании порошков, а также в процессах перекристаллизации. Хорошо известный пример – твердение гипса при его взаимодействии с водой.



**Важно:** при формировании кристаллизационных структур в них развиваются внутренние напряжения. Если в процессе образования кристаллизационной структуры ее разрушить, то в дальнейшем кристаллы не будут срастаться. При этом будет формироваться коагуляционная структура.

## Реологические свойства дисперсных систем

Деформация сдвига. Под действием напряжения сдвига  $\tau$  твердое тело деформируется. Относительная деформация сдвига  $\gamma$  равна тангенсу угла  $\text{tg } \gamma \approx \gamma$ .

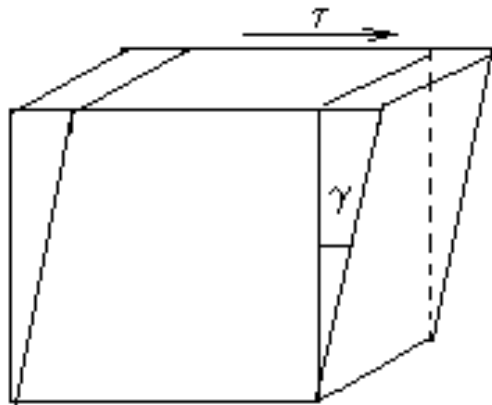
Связь между  $\tau$  и  $\gamma$  характеризует механические свойства систем.

I. *Упругое поведение* характеризуется прямой пропорциональностью между напряжением и деформацией:

$$\tau = G\gamma, \quad (5)$$

$G$  - модуль упругости. Это поведение характерно для твердых тел. Накапливаемая энергия

$$W_{el} = \int_0^{\gamma} \tau(\gamma) d\gamma = \frac{G\gamma^2}{2} = \frac{\tau^2}{2G}. \quad (6)$$



II. *Вязкое поведение* характеризуется законом Ньютона

$$\text{(ньютоновская жидкость)} \quad \tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma}, \quad (7)$$

где  $\eta$  - вязкость жидкости (вязкость воды  $\approx 10^{-3}$  Па с). Вязкое течение сопровождается диссипацией энергии – превращение механической энергии в тепло

$$\dot{W}_v = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2. \quad (8)$$

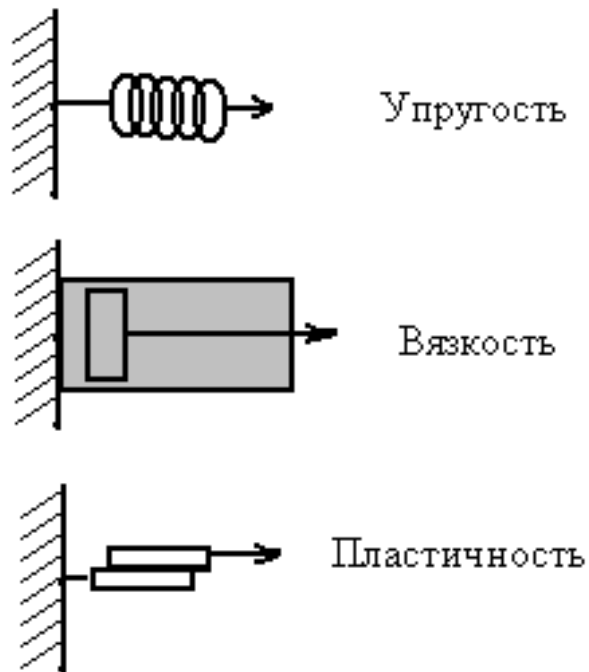
III. *Пластическое поведение*: существует предельное напряжение  $\tau^*$ , превышение которого ведет к течению среды.

Скорость диссипации энергии определяется предельным напряжением

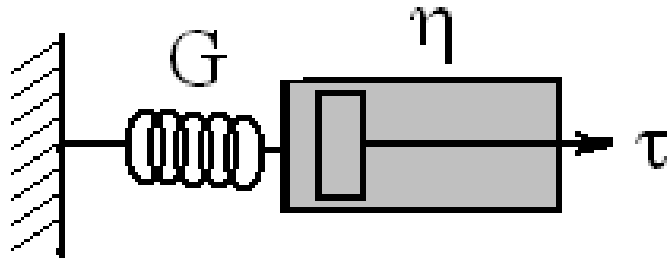
$$\dot{W}_3 = \tau^* \dot{\gamma}. \quad (9)$$

Трем типам поведения соответствуют модельные элементы, представленные на рисунке.

Из них можно составить различные комбинации и, следовательно, различные модели реологического поведения.



## Модель Максвелла



Согласно этой модели при наложении напряжения деформация представляет собой сумму вязкой и упругой деформаций

$$\gamma = \gamma_{el} + \gamma_v = \frac{\tau}{G} + \int_0^t \frac{\tau}{\eta} dt. \quad (10)$$

Пусть система деформирована до определенной величины, а затем предоставлена самой себе. Будет происходить вязкая релаксация напряжения (на вязком элементе; исчезает деформация упругого элемента) согласно уравнению

$$\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = 0, \quad \tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right), \quad t_r = \frac{\eta}{G}. \quad (11)$$

При малых временах  $\gamma = \frac{\tau}{G}$  - упругое тело. При больших временах (больше  $t_r$ )

$\gamma = \frac{\tau}{\eta} t \Rightarrow \tau = \eta \frac{\gamma}{t} = \eta \dot{\gamma}$ , и система ведет себя как обычная жидкость.

Переход от одного режима к другому определяется *числом Деборы*  $De = \frac{\tau_r}{\tau_v}$ ,  $\tau_v$  - время

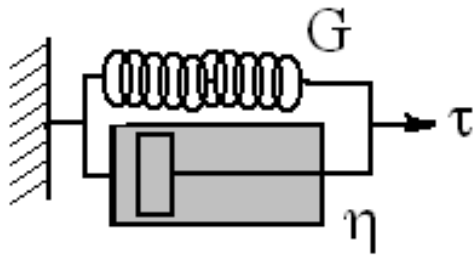
наблюдения.

### Модель Кельвина

В этом случае одинаковы деформации обоих элементов, а напряжение есть сумма напряжений

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_\eta}{\eta} = \frac{\tau - \gamma G}{\eta}. \quad (12)$$

Рассмотрим ситуацию, когда приложено постоянное напряжение  $\tau_0$ . Тогда решение этого уравнения относительно  $\gamma$  дает



$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} (1 - e^{-t/t_r}). \quad (13)$$

Здесь конечная деформация определяется свойствами упругого элемента. Такой процесс называется *упругим последствием*. При снятии напряжения система возвращается в

исходное состояние. При малых временах  $\gamma = \frac{\tau_0}{\eta} t \Rightarrow \dot{\gamma} = \frac{\tau_0}{\eta}$ . При больших -  $\gamma = \frac{\tau_0}{G}$ .

### Модель с внутренними напряжениями

Величина деформации определяется лишь в случае  $\tau > \tau^*$  и равна

$$\gamma = \frac{\tau - \tau^*}{G}. \quad (14)$$

Если  $\tau < 2\tau^*$ , то после снятия напряжения в из-за элемента сухого трения остается остаточное напряжение, равное  $\tau - \tau^*$ .

### Модель Бингама

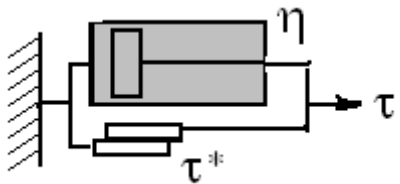
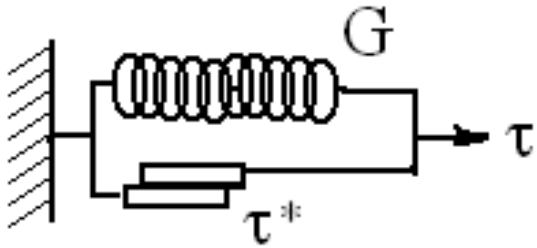
В этой модели среда не деформируется до определенного напряжения, а затем начинается вязкое течение

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau - \tau^*}{\eta_B}. \quad (15)$$

Здесь вводится бингамовская вязкость через соотношение

$$\eta_B = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}.$$

**Важно:**  $\eta_B$  не является обычной вязкостью.



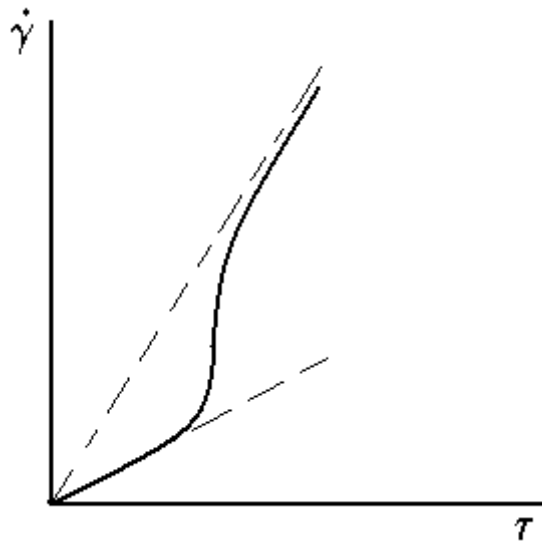


## Реологические свойства свободнодисперсных систем

При введении в жидкость твердых частиц (или жидких капель) ее реологические свойства изменяются. Во-первых, при низких концентрациях частиц вязкость просто повышается

$$\eta = \eta_0(1 + a\phi), \quad (16)$$

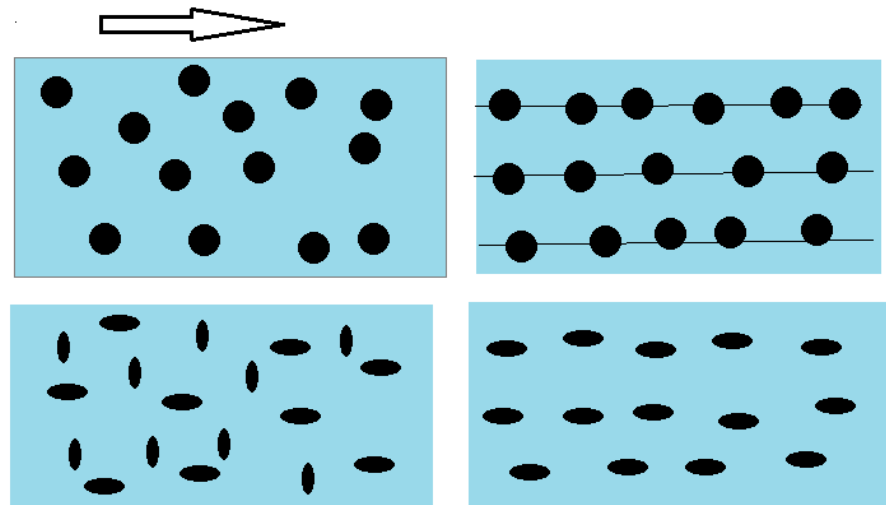
где  $\phi$  - объемная доля частиц,  $a$  - коэффициент. Первый расчет был проведен Эйнштейном. Сейчас для этого параметра используется значение  $a = 2,5$ .



В общем случае  $\eta = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{\eta_i / \eta_0 + 2/5}{\eta_i / \eta_0 + 1} \phi\right)$ .

Эти выражения справедливы при *малых скоростях сдвига*.

При высоких напряжениях происходит изменение ориентации и распределения частиц в пространстве: частицы располагаются в параллельных слоях, а анизотропные частицы ориентируются по потоку. Это приводит к виду реологической кривой, показанной на рисунке.



## Реологические свойства слабосвязанных дисперсных систем

### Полная реологическая кривая

I. При малых напряжениях дисперсия ведет себя как упругое тело (с очень высокой вязкостью (модель Кельвина)).

II, III. При превышении предельного напряжения начинается пластическое течение в системе с почти не разрушенной структурой (структура успевает восстанавливаться, вязкость почти постоянна, как в обычных жидкостях). Это область ползучести по Шведову

$$\tau - \tau_{Шв} = \eta_{Шв} \dot{\gamma}. \quad (17)$$

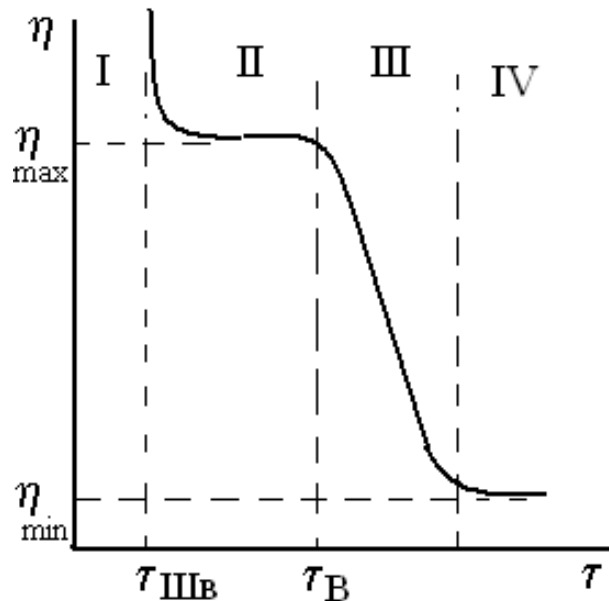
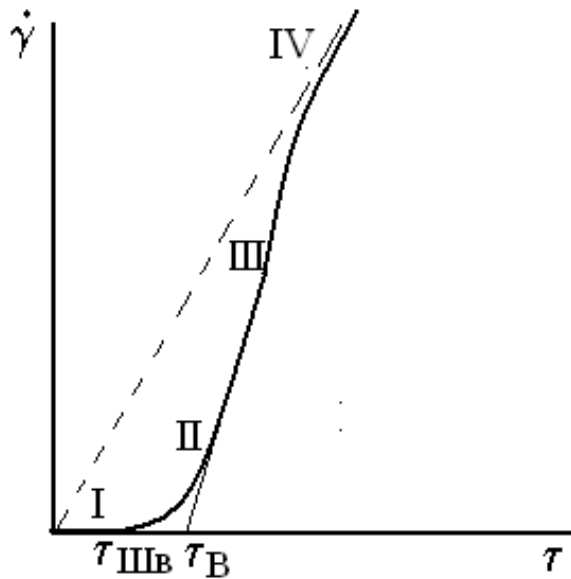
Соответственно, переменная эффективная вязкость

$$\eta_{eff} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_{Шв} \frac{1}{1 - \tau_{Шв} / \tau} \quad (18)$$

на этом участке имеет большое значение.

III. При достижении напряжения  $\tau_B$  нарушенные контакты не успевают восстанавливаться. Этому участку отвечает вязкопластическое течение, которое может быть описано моделью Бингама с высоким предельным напряжением сдвига  $\tau_B$  и невысокой бингамовской вязкостью

$$\tau - \tau_B = \eta_B \dot{\gamma}. \quad (19)$$

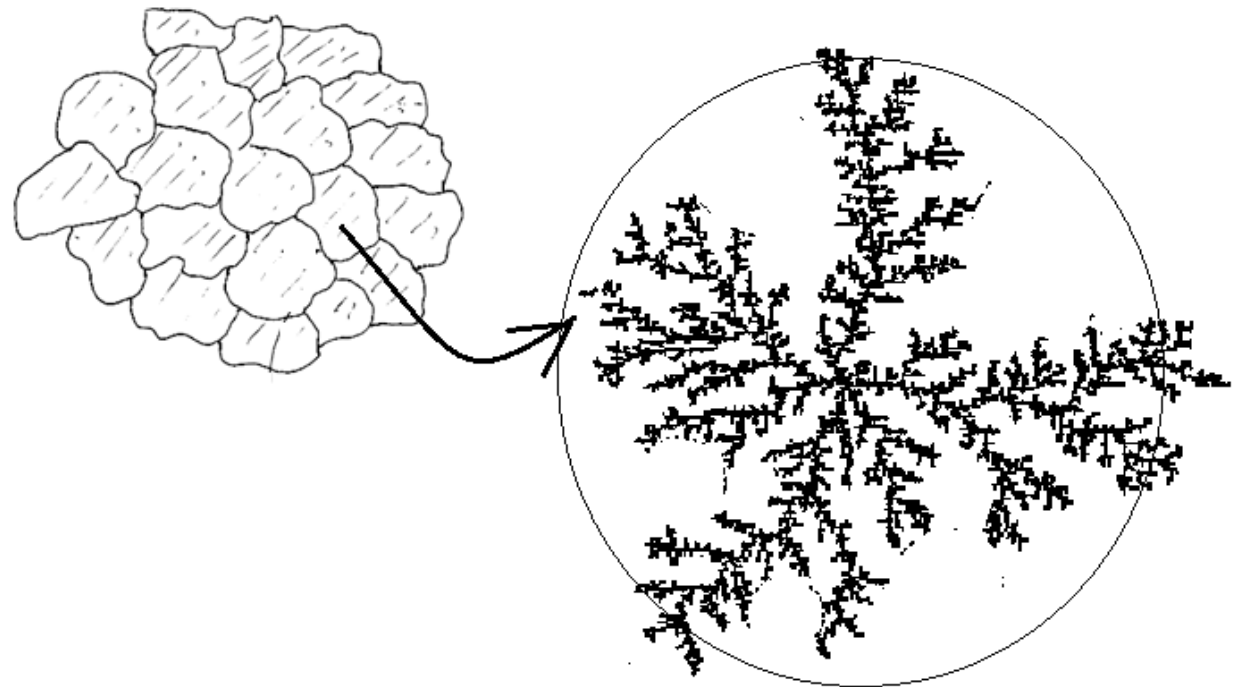
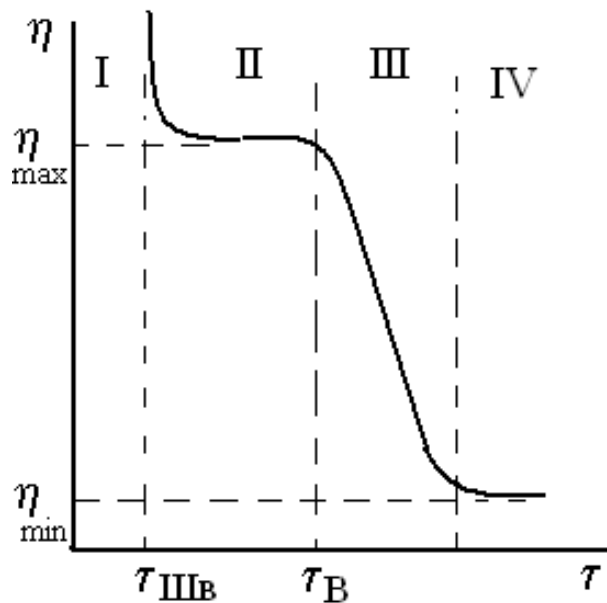


При повышении напряжения эффективная вязкость падает (на несколько порядков)

$$\eta_{eff} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_B \frac{1}{1 - \tau_B / \tau} \quad (20)$$

Это падение вязкости связано с разрушением слабосвязанной структуры дисперсии IV. Область за участком Бингама соответствует полностью разрушенной структуре. Здесь вязкость снова практически перестает зависеть от напряжения сдвига. То есть дисперсия ведет себя как ньютоновская жидкость.

Полная реологическая кривая хорошо соответствует фрактальной модели структуры дисперсии.

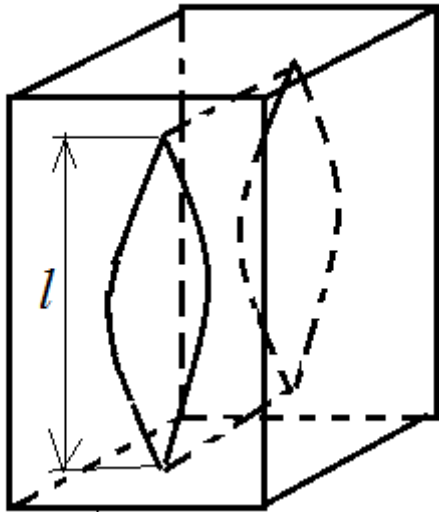


# Разрушение твердых тел

## Теория Гриффитса

Упругая энергия (на единицу объема) при наличии растягивающего напряжения  $p$  равна

(для пластины единичной толщины,  $E$  – модуль Юнга)



$$W_{el} = \frac{p^2}{2E}. \quad (21)$$

При образовании трещины упругая энергия снижается на величину

$$\Delta F_r = -\frac{p^2 l^2}{2E}, \quad (22)$$

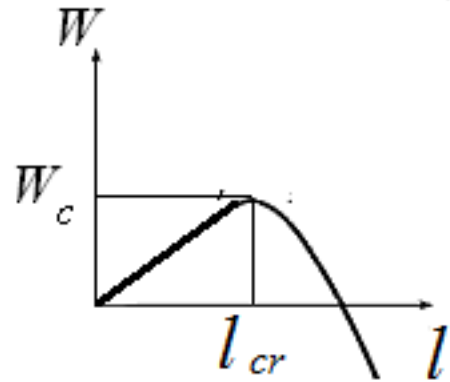
где  $l$  – размер трещины. Считаем, что напряжение релаксирует в области размером  $l$ .

Одновременно раскрытие трещины сопровождается образованием новой поверхности

$$\Delta F_\sigma = 2l\sigma. \quad (23)$$

## Полное изменение энергии

$$\Delta F = 2l\sigma - \frac{\rho^2 l^2}{2E^2}. \quad (24)$$



Эта величина как функция  $l$  проходит через максимум. Отметим аналогию с образованием зародышей.

Максимуму отвечает критический размер

$$l_{cr} \approx \frac{\sigma E}{\rho^2}. \quad (25)$$

Большие трещины неустойчивы и растут, что приводит к разрушению твердого тела.

Это соотношение можно переписать так

$$P_{cr} \propto \left( \frac{\sigma E}{l} \right)^{1/2}. \quad (26)$$

Это уравнение было впервые получено Гриффитсом. Это значение  $P_{cr}$  рассматривается как предельная прочность твердого тела, имеющего трещину размером  $l$ .

В идеале  $l = b$ , где  $b$  - межзатомное расстояние. Так что идеальная прочность

$$P_{id} \propto \left( \frac{\sigma E}{b} \right)^{1/2}. \quad (27)$$

Отсюда имеем

$$\frac{P_{cr}}{P_{id}} = \left( \frac{b}{l} \right)^{1/2}. \quad (28)$$

### *Эффект Ребиндера*

Эффект Ребиндера – облегчение пластического течения и понижение прочности твердых тел под влиянием внешней среды (поверхностно-активных сред).

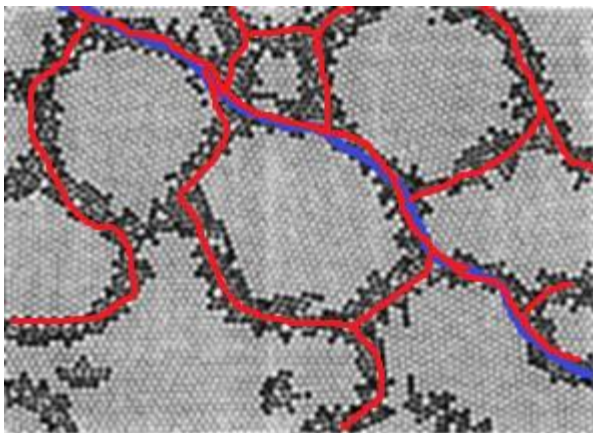
**Важно:** эффект Ребиндера связан с *обратимым* изменением прочности и пластичности. При удалении поверхностно-активной среды прочность и пластичность восстанавливаются.

**Важно:** поверхностно-активная среда не создает дефектов, а лишь способствует их развитию.

В случае поликристаллов имеется избыточная энергия, связанная с наличием границ зерен. Если в обычных условиях разрушение может идти по зерну, то при наличии поверхностно-активной среды развитие трещины идет по границам зерен или другим дефектам.

Заметим, что в некоторых случаях активная среда может самопроизвольно распространяться по границам зерен. Это будет при условии (условие Гиббса-Смита)

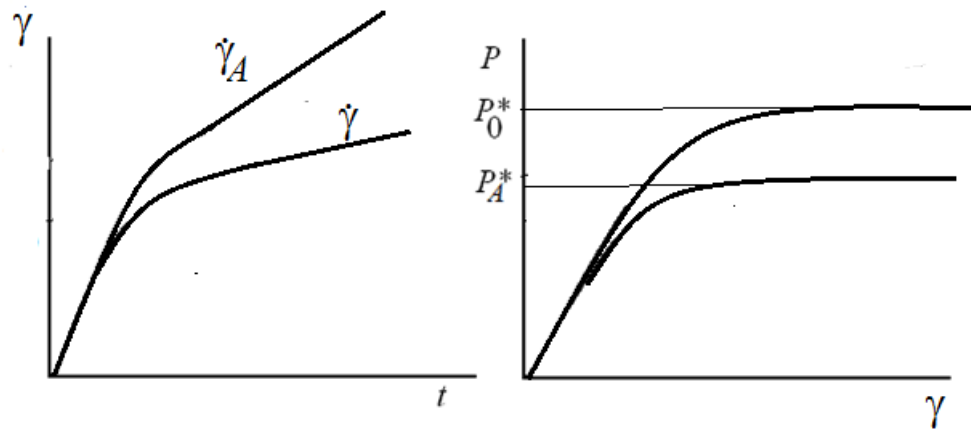
$$\sigma_{gr} > 2\sigma_{sl}.$$



Такому условию отвечают, например, система цинк-галий.

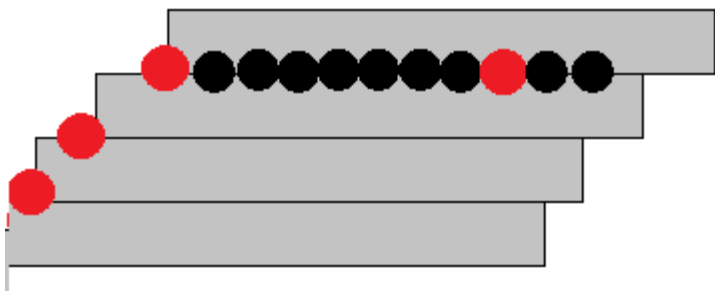
В таком случае формируется своеобразная дисперсная система из зерен, разделенных тонкими прослойками жидкого металла.

Одно из проявлений эффекта Ребиндера - адсорбционное пластифицирование твердых тел. При этом активные среды снижают энергию образования новой поверхности, которое имеет место при деформировании ( $\gamma$  - деформация). Снижается предел текучести  $P^*$  и повышается скорость деформации при постоянном напряжении.



Увеличение скорости деформации при постоянном напряжении и снижение предела текучести при постоянной скорости деформации.

Механизм снижения прочности связан с облегчением *зарождения* дислокаций.



Механизм пластического течения Френкеля-Конторовой. Перемещаются не слои атомов, а дислокации. Последние движутся с достаточно большой скоростью.

Эффект Ребиндера используется:

1. При помоле руды перед флотацией.
2. При сверлении, точении, шлифовании.
3. При обработке металлов давлением – при волочении, штамповке, прокатке.