

Tipi di flusso e funzioni materiali

Caratterizzazione reologica

Romano Lapasin



Dipartimento di Ingegneria e Architettura
Università di Trieste

Tipi di flusso

classificazione in base alle componenti del tensore velocità di deformazione

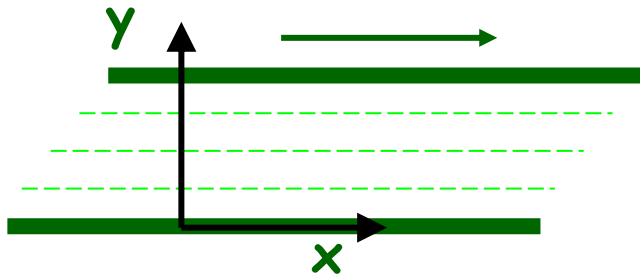
- Flussi di scorrimento (o "shear")

- Flussi elongazionali
 - uniassiale (di trazione o compressione)
 - biassiale
 - piano

- Flussi complessi

Flussi di scorrimento o di taglio (shear)

- ❑ Nei flussi di questo tipo il fluido si muove con scorrimento relativo di superfici materiali (lamine), disposte l'una sull'altra.
- ❑ La geometria del flusso comporta che le lamine si muovono come se fossero rigide, senza deformarsi durante il moto.
- ❑ Esempio: fluido compreso tra piani paralleli in moto relativo



$$\frac{\partial v_x}{\partial y} \neq 0$$

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} = \frac{\partial v_x}{\partial y} = \dot{\gamma}_{yx} = \dot{\gamma}$$

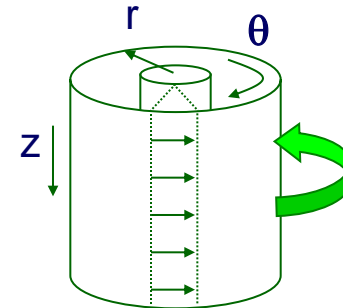
$$\dot{\underline{\underline{\gamma}}} = \dot{\gamma} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$\underline{\underline{D}} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

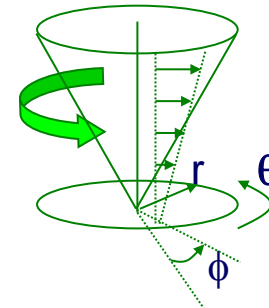
Altri esempi di flussi di scorrimento (flussi viscosimetri)

forza motrice:
contorno mobile

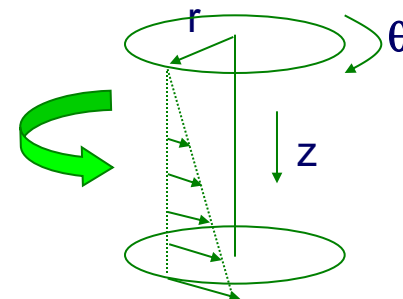
**Cilindri coassiali
(in moto rotazionale)**



Cono/piastra



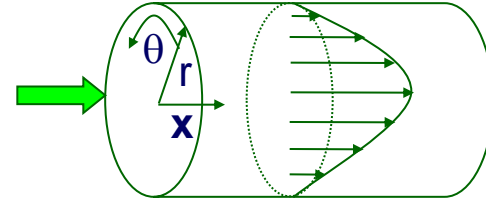
**Piatti paralleli
(in moto torsionale)**



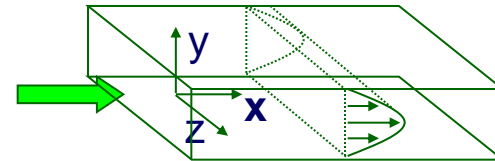
Altri esempi di flussi di scorrimento (condotti)

forza motrice:
f. di pressione

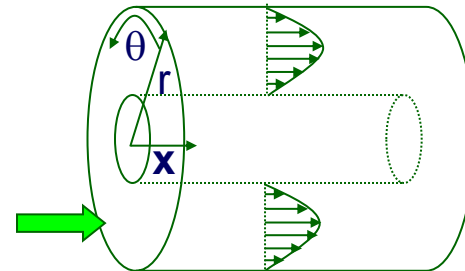
Tube or capillary flow



Slit flow



Axial annulus flow

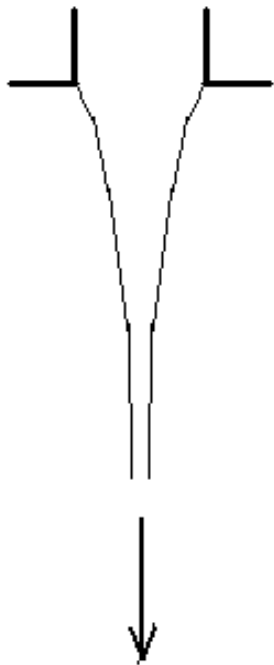


Flussi elongazionali

- ❑ I flussi di scorrimento (di taglio) si realizzano sempre in presenza di pareti solide (quelle del condotto, oppure dei piatti del reometro, ecc.)
- ❑ Al contrario, i flussi elongazionali ('puri') si hanno tipicamente in assenza di pareti solide, e cioè per deformazione della massa liquida in aria o altro ambiente gassoso (oppure anche in un altro liquido immiscibile)

Tipici esempi: processi di filatura e filmatura

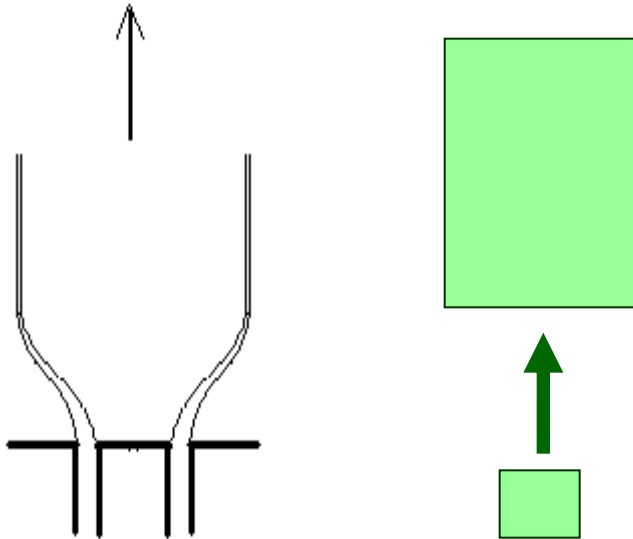
esempio: filatura (fiber spinning)
flusso elongazionale uniassiale
(di trazione)



Ogni elemento di fluido si allunga nella direzione del moto e si restringe nelle direzioni trasversali, conservando il volume.

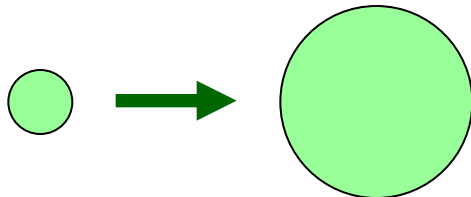
La deformazione presenta simmetria attorno all'asse verticale.

un altro esempio: filmatura in bolla flusso elongazionale biassiale



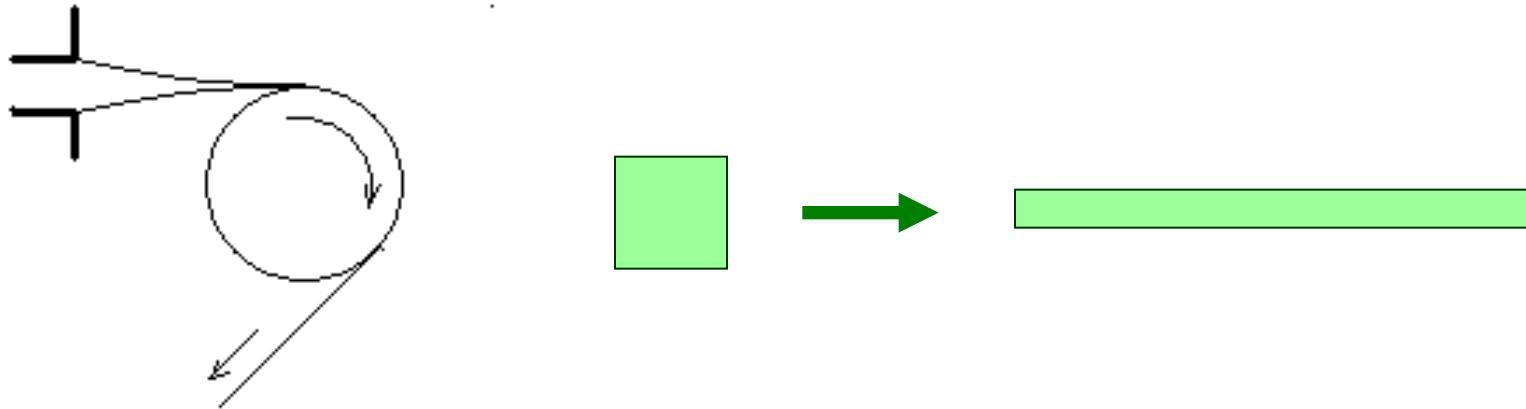
Ogni elemento di fluido si allunga in due direzioni, longitudinale e trasversale, mentre si restringe nello spessore, conservando il volume.

Se l'allungamento è uguale nelle due direzioni, la deformazione ha un asse di simmetria, perpendicolare al film.



Il processo di deformazione equivale a una compressione uniassiale

un altro esempio: filmatura cast flusso elongazionale piano



Un elemento di fluido si allunga nella direzione di stiro e si contrae nella direzione dello spessore del film, mentre non cambia dimensione parallelamente all'asse del rullo (salvo che ai bordi del film).

Differenze fra flussi elongazionali e di taglio

- ❑ La reologia riguarda principalmente fluidi complessi, la cui struttura molecolare o microscopica è modificata dal flusso. Gli effetti dipendono dal tipo di flusso.
- ❑ I flussi elongazionali possono più facilmente orientare strutture anisotrope (molecole polimeriche, fibre in sospensione, ecc.) nella direzione di stiro.
- ❑ Nei flussi di taglio, invece, la componente rotatoria rende più difficile l'orientazione.
- ❑ Il materiale si modifica in modo diverso e in misura differente nelle diverse geometrie (tipi) di flusso, ed è quindi, generalmente, necessario caratterizzare il materiale, tenendo conto di questi aspetti.

Tipi di flusso secondo la dipendenza dal tempo

- Poichè la struttura dei fluidi complessi (di usuale interesse reologico) viene modificata dal flusso, non solo la geometria del sistema e l'intensità del moto ma anche il fattore "tempo" può giocare un ruolo importante.

- Con riferimento al flusso di scorrimento (shear flow), si possono distinguere tra loro le risposte in condizioni di:
 - flusso stazionario
 - flusso oscillante (viscoelasticità lineare)
 - start up, arresto del flusso ed altre risposte in transitorio

Flusso di taglio stazionario (steady shear flow): grandezze significative (cinematiche)

Indicando con x la direzione dello scorrimento, e con y la normale alla superficie di scorrimento (shear surface), il flusso di shear è caratterizzato dal fatto che in ogni punto la matrice delle componenti del gradiente di velocità è semplicemente data da:

$$\dot{\gamma} = \nabla \bar{v} + \nabla \bar{v}^T = \frac{\partial v_x}{\partial y} \left\{ \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array} \right\} = \dot{\gamma} \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$$

in cui $\dot{\gamma}$ è il parametro cinematico (shear rate) che caratterizza le condizioni di moto ed è costante nel tempo.

Flusso di taglio stazionario (steady shear flow): grandezze significative (dinamiche)

Nello stesso sistema di coordinate, gli sforzi derivanti dalla condizione di flusso sono espressi dalla matrice:

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{vmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{vmatrix} \quad \underline{\underline{\sigma}} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} + p & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} + p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} + p \end{vmatrix}$$

τ_{xy} ($=\tau_{yx}$) è l'unico sforzo tangenziale (shear stress), gli altri sono gli sforzi normali σ_{ii} . In un liquido semplice gli sforzi normali sono uguali tra loro e corrispondono alla pressione p ($\sigma_{ii}=-p$). Nei liquidi di interesse reologico (non Newtoniani) gli sforzi normali sono diversi tra loro.

Pertanto le grandezze dinamiche significative sono 3: τ_{xy} e le due differenze di sforzi normali $N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy}$ e $N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz}$

Le "funzioni materiali" dello shear stazionario

Ne discende che le funzioni materiali del flusso a shear stazionario sono 3:

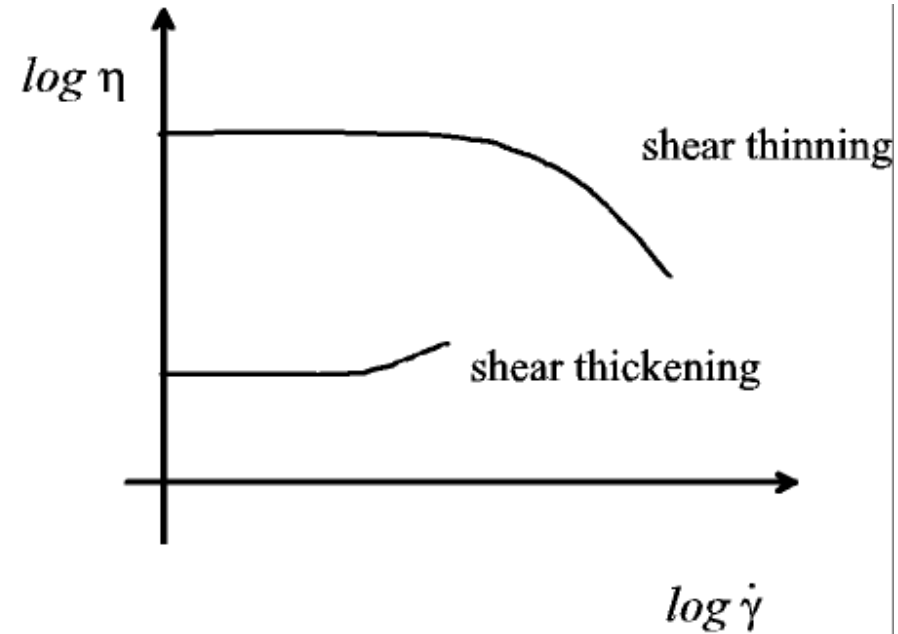
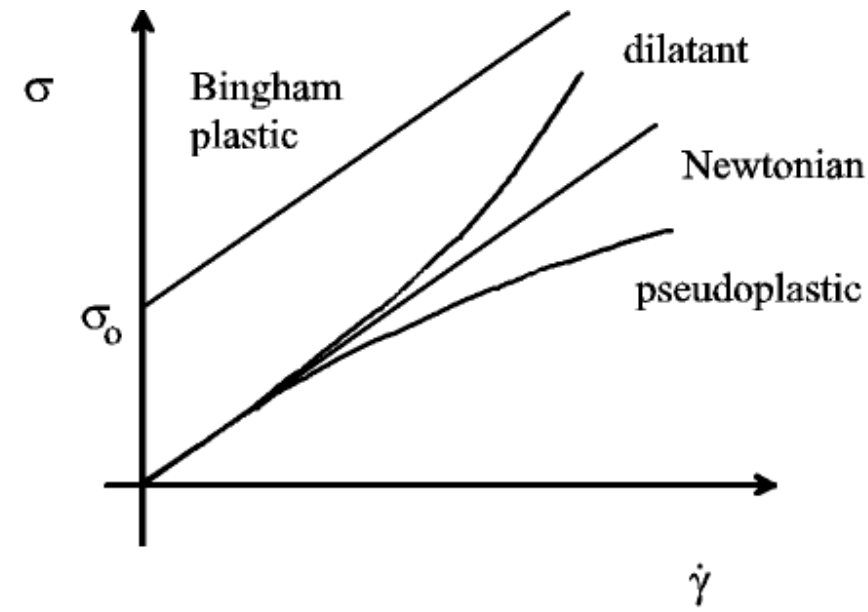
$$\tau_{xy}(\dot{\gamma}) \quad N_1(\dot{\gamma}) \quad N_2(\dot{\gamma})$$

Il grafico della prima funzione è la "curva di flusso". N_1 e N_2 sono detti "prima" e "seconda" differenza di sforzi normali. Spesso, queste funzioni sono sostituite dai rapporti:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \quad \Psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2}$$

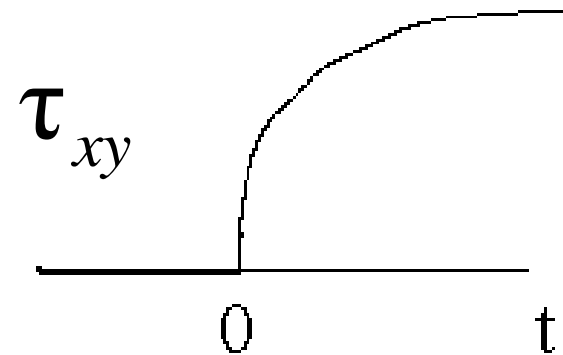
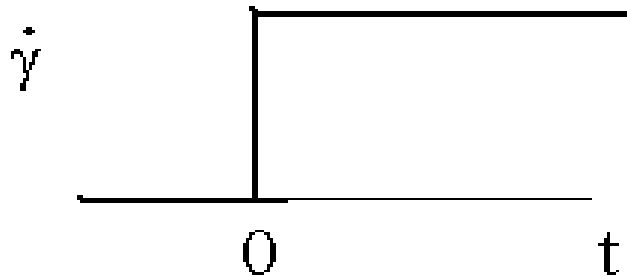
η è la viscosità, Ψ_1 e Ψ_2 sono i coefficienti degli sforzi normali. In molti casi, a bassi valori di $\dot{\gamma}$, η , Ψ_1 e Ψ_2 sono costanti, e diventano funzione della shear rate a valori più alti. Fanno eccezione i fluidi plastici (v. fluidi di Bingham) che esibiscono yield stress τ_{xy}^0 .

Esempi di curve di flusso



Gli andamenti dello sforzo di taglio (σ) e della viscosità in funzione della velocità di deformazione servono a definire i tipi di comportamento shear-dipendente: pseudoplastico (shear-thinning), dilatante (shear-thickening) e plastico

Altre funzioni materiali: avviamento (start up) di un flusso di shear

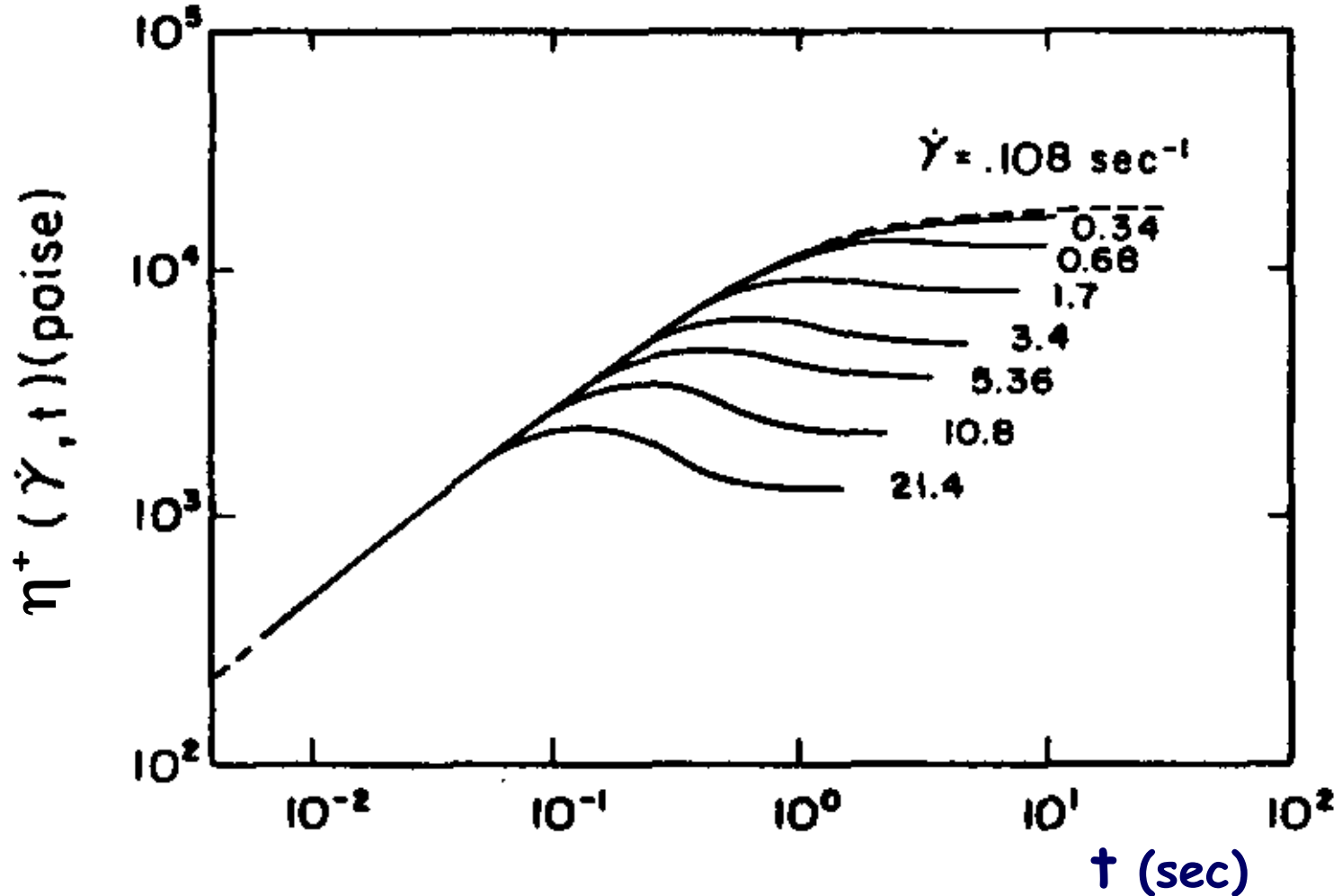


$$\eta^+(\dot{\gamma}, t) = \frac{\tau_{xy}(\dot{\gamma}, t)}{\dot{\gamma}}$$

stress growth function

varietà di risposte di materiali differenti e
dello stesso materiale in condizioni di $\dot{\gamma}$ differenti

esempio di andamento η^+ (start up) in flusso a shear: una soluzione polimerica



Altre funzioni materiali relative a flussi a shear

- Spegnimento del flusso, η^- (rilassamento dello sforzo tangenziale σ)

- Rilassamento dello sforzo tangenziale σ conseguente a una deformazione a step, γ . Si definisce il modulo di rilassamento

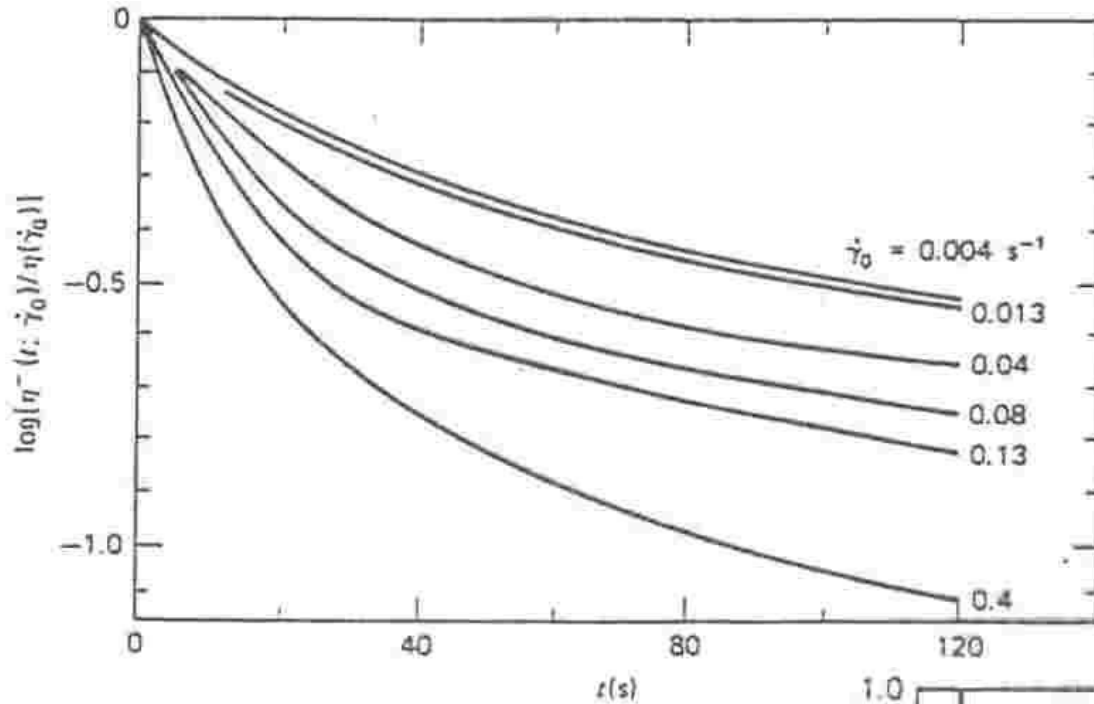
$$G(\gamma, t) = \frac{\tau_{xy}(\gamma, t)}{\gamma}$$

- Creep. Si applica uno sforzo σ costante nel tempo e si determina come la deformazione γ cresce nel tempo. La funzione materiale definita dal rapporto:

$$J(\tau_{xy}, t) = \frac{\gamma(\tau_{xy}, t)}{\tau_{xy}}$$

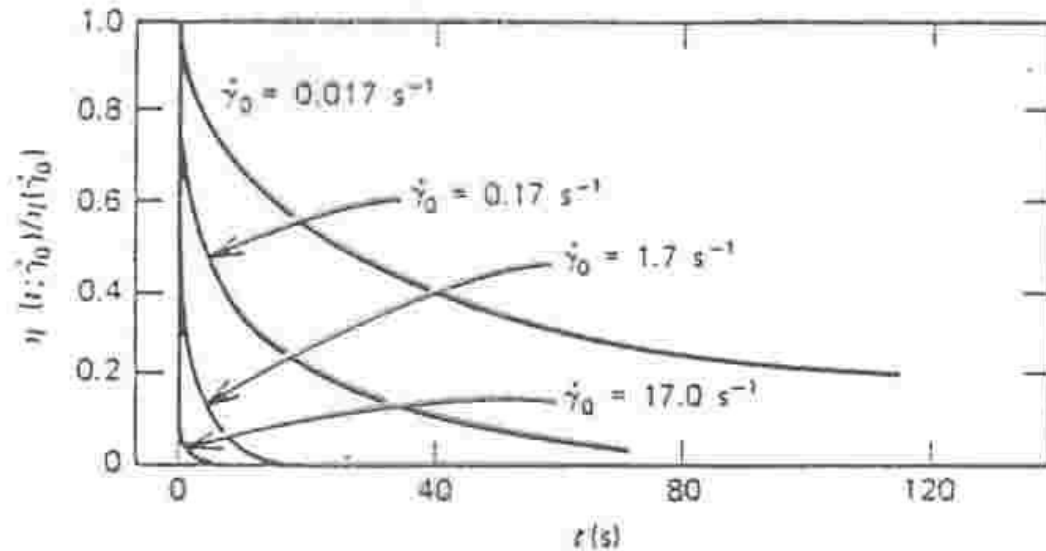
è detta cedevolezza (shear compliance)

Spegnimento del flusso, η^-

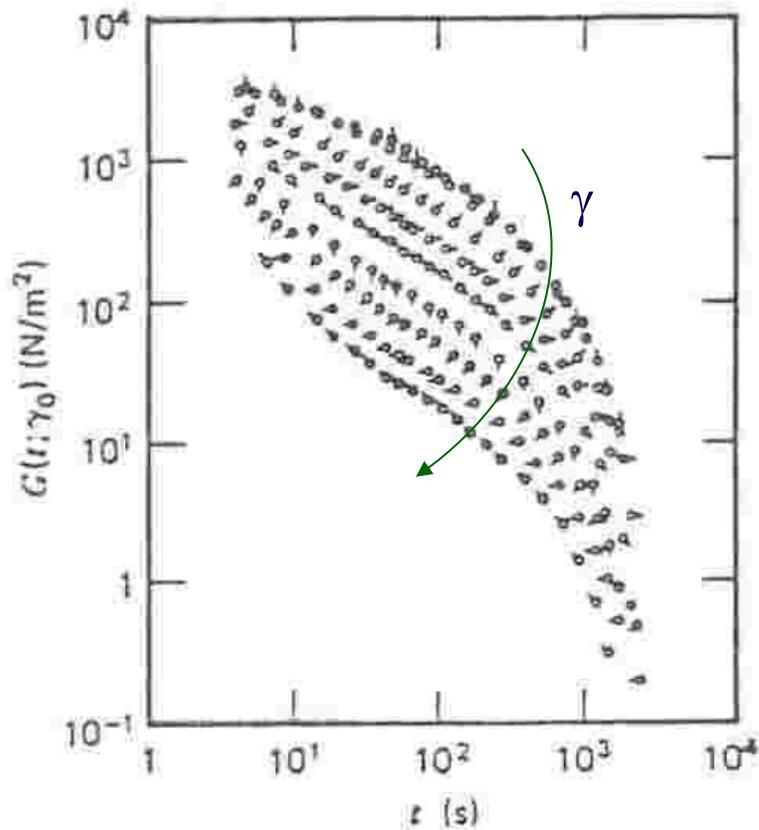


*polimero fuso
(poli-isobutilene)*

*soluzione polimerica
(poli-isobutilene
in Primol)*

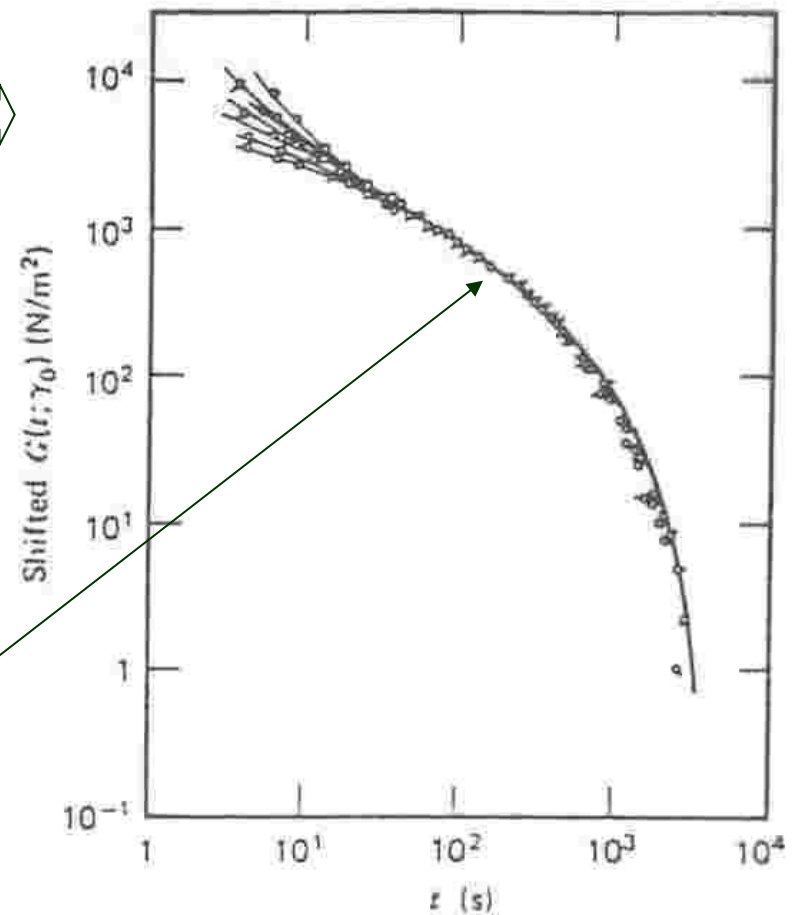


Rilassamento dello sforzo: andamento del modulo di rilassamento



curve ottenute
a seguito di γ differenti
ridotte ad una master curve
con uno shifting verticale

*soluzione polimerica
(polistirene in Aroclor)*



Creep/recovery

*emulsioni O/W addizionate
con polimero anionico*

greggio paraffinico

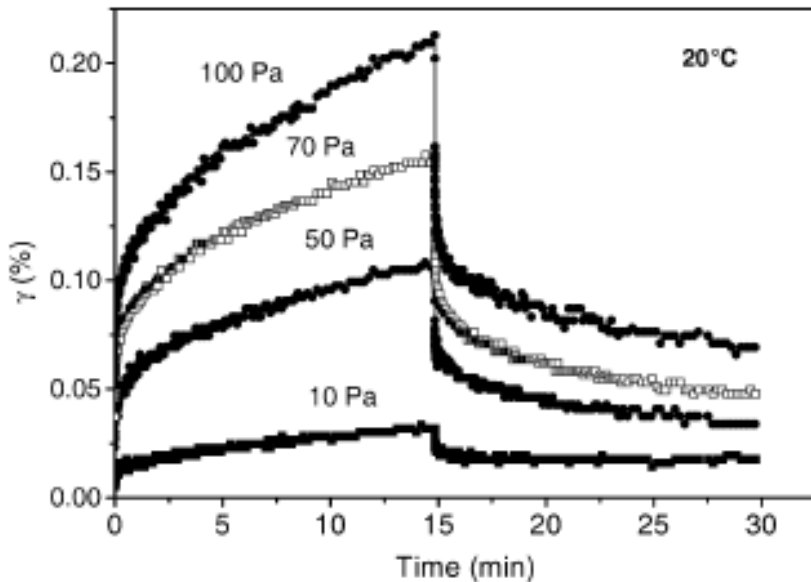
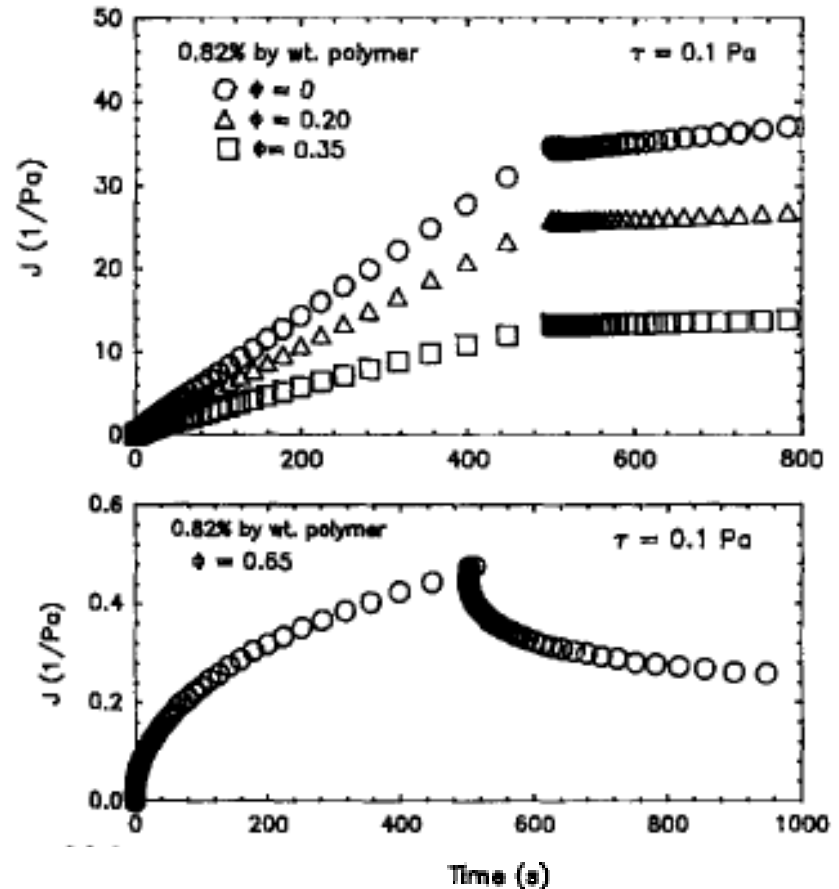


Fig. 5. Creep and recovery experiments at various stresses for crude oil A at 20 °C. Time and strain are given in a linear scales.

curve a differenti τ



*curve a differenti contenuti di
fase interna ϕ*

Le funzioni materiali dei flussi elongazionali

Nei flussi elongazionali le matrici del gradiente di velocità (della velocità di deformazione) e dello sforzo sono diagonali:

$$\begin{vmatrix} \dot{\varepsilon}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\varepsilon}_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\varepsilon}_{zz} \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \tau_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{vmatrix}$$

Non esistono componenti di taglio (i flussi elongazionali sono detti anche shearfree flows) ma solo normali

Dall'equazione di continuità (conservazione del volume) si ricava la condizione:

$$\nabla \cdot \underline{\underline{v}} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad \longrightarrow \quad \dot{\varepsilon}_{xx} + \dot{\varepsilon}_{yy} + \dot{\varepsilon}_{zz} = 0$$

I flussi elongazionali si differenziano per i valori e i segni delle velocità di deformazione $\dot{\varepsilon}_{ii}$ nelle tre direzioni

Elongazione uniassiale

La matrice è interamente determinata dalla velocità di allungamento ($\dot{\epsilon}_{xx} = \dot{\epsilon}$) nella direzione di stiro (x) (per ragioni di continuità e di simmetria)

$$\begin{vmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\dot{\epsilon}}{2} \end{vmatrix}$$

Se la velocità di stiro è costante nel tempo, si definisce la funzione materiale:

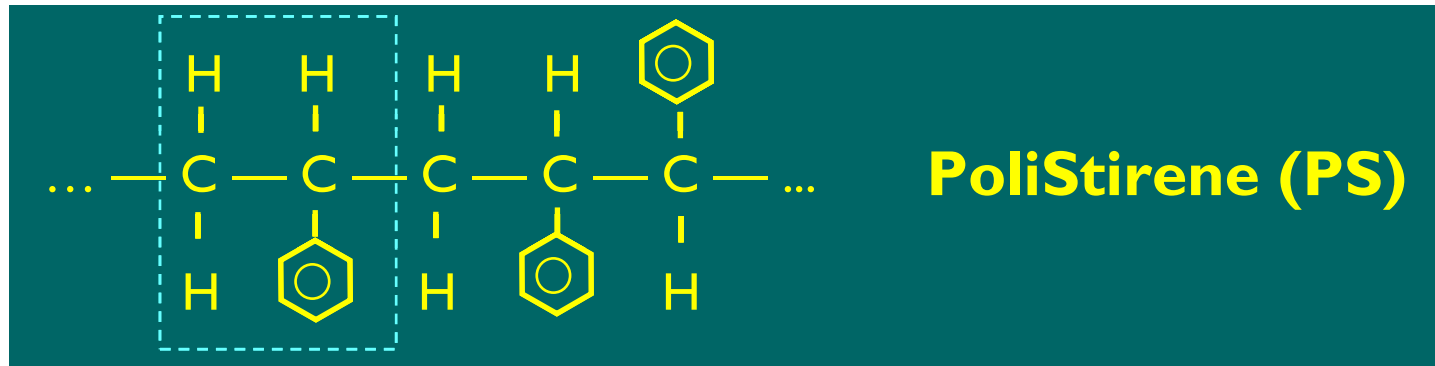
$$\eta_E^+(\dot{\epsilon}, t) = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{\dot{\epsilon}} \quad \text{viscosità elongazionale (uniassiale)}$$

Nel limite lineare ($\dot{\epsilon}, \dot{\gamma} \rightarrow 0$) la viscosità elongazionale è pari a 3 volte quella in shear (Trouton ratio = 3)

$$\eta_E^+(\dot{\epsilon}, t) = 3\eta^+(\dot{\gamma}, t) \implies \eta_E = 3\eta$$

esempio di andamento della viscosità elongazionale: (polistireni)

PS I M_w 74000 M_w/M_n 1.2
PS II M_w 39000 M_w/M_n 1.1



polimeri: pesi molecolari

peso molecolare medio
numerale:

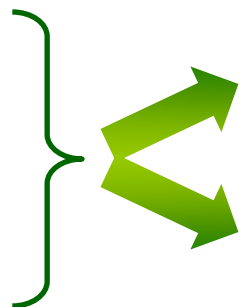
$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}$$

peso molecolare medio
ponderale:

$$M_w = \frac{\sum N_i (M_i)^2}{\sum N_i M_i} = \frac{N_1 (M_1)^2 + N_2 (M_2)^2 + \dots}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots}$$

$$N_1 = 5$$
$$M_1 = 10.000$$

$$N_2 = 5$$
$$M_2 = 1.000$$



$$M_n = \frac{5 \times 10^4 + 5 \times 10^3}{5 + 5} = 5.500$$

$$M_w = \frac{5 \times 10^8 + 5 \times 10^6}{50.000 + 5.000} = 9.182$$

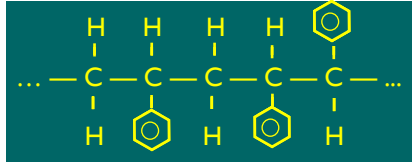
$$\frac{M_w}{M_n} = 1.67$$

vale sempre la relazione: $M_w \geq M_n$

medie di ordine superiore: $M_z = \frac{\sum N_i (M_i)^3}{\sum N_i (M_i)^2}$

polidispersità: $\frac{M_w}{M_n}$

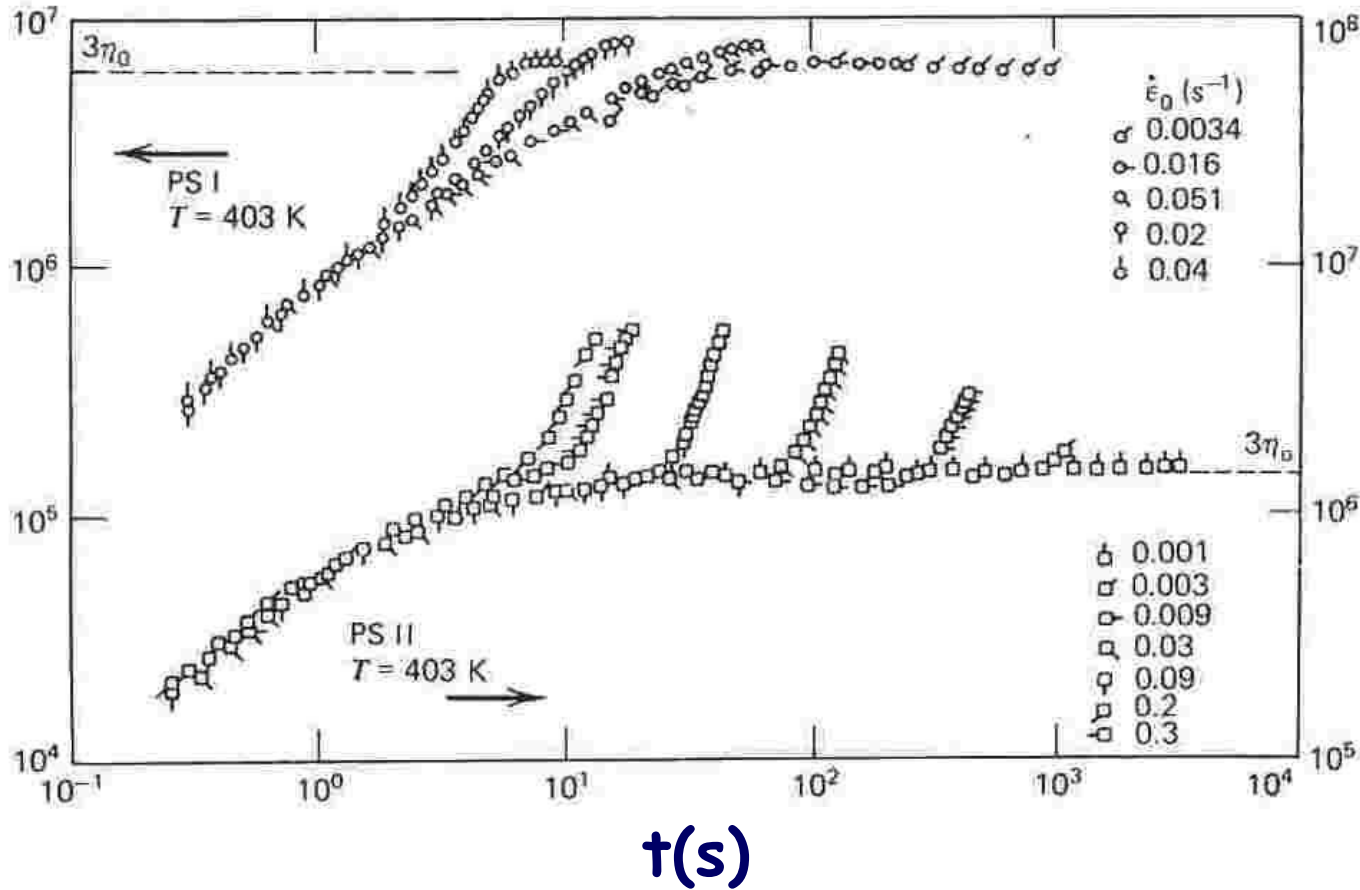
esempio di andamento della viscosità elongazionale: (polistireni)



PS I M_w 74000 M_w/M_n 1.2
 PS II M_w 39000 M_w/M_n 1.1

ηE^+
(Pa.s)

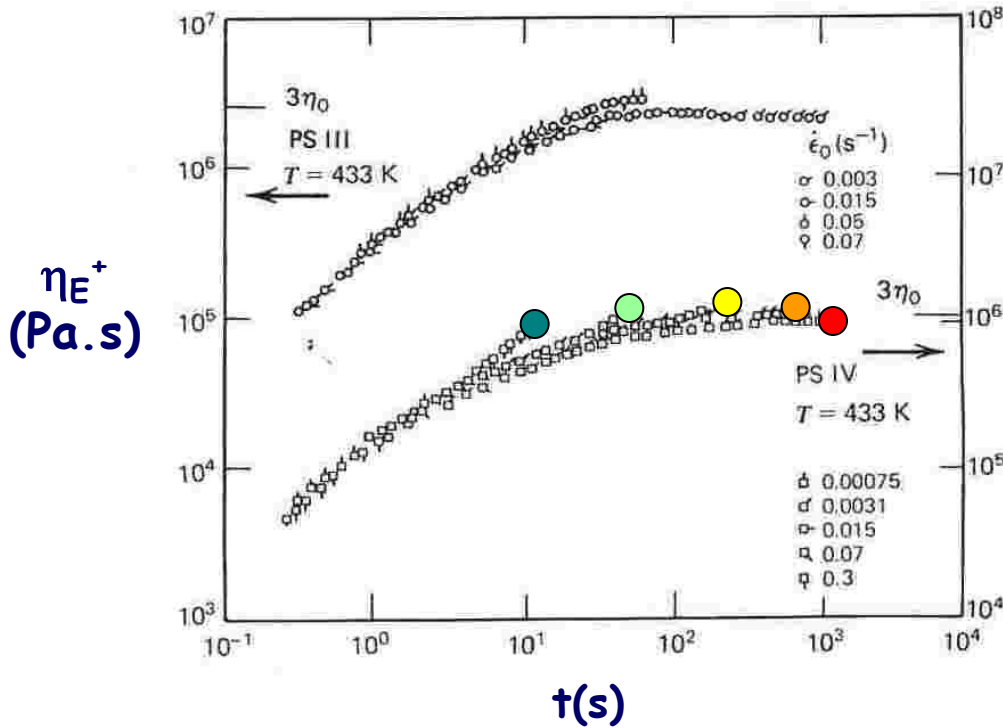
ηE^+
(Pa.s)



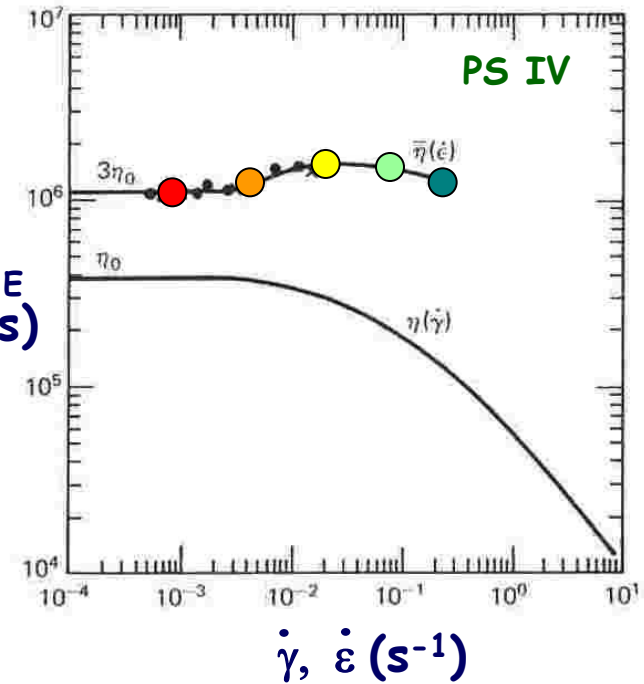
risposte a differenti velocità di deformazione estensionale $\dot{\epsilon}_0$

viscosità elongazionale e a taglio (polistirene)

PS III M_w 253000 M_w/M_n 1.9
 PS IV M_w 219000 M_w/M_n 2.3



η_E^+
(Pa.s)



η, η_E
(Pa.s)

deformazione estensionale ε
 (Hencky strain)
 raggiunta alla rottura: 3-4

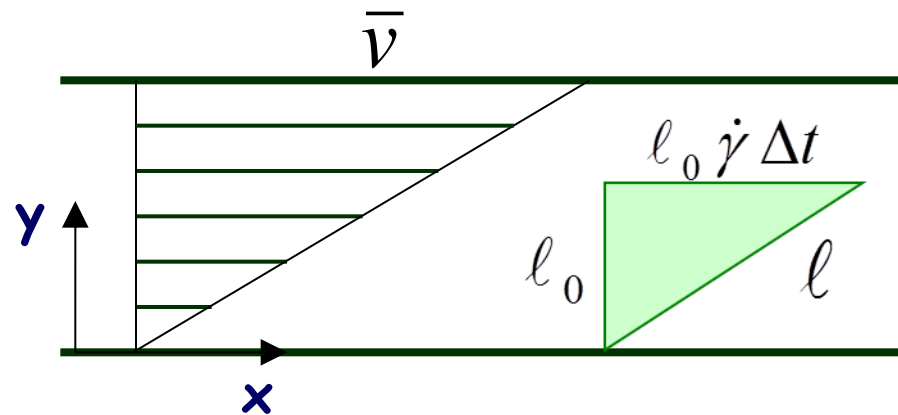
$$\varepsilon = \int \dot{\varepsilon} dt$$

Differenze fra flussi elongazionali e di taglio

Per le deformazioni in gioco e i conseguenti effetti strutturali i flussi elongazionali sono detti flussi forti, sono detti deboli quelli di taglio.

flusso di taglio (simple shear flow)

$$\begin{aligned}v_x &= \dot{\gamma} y \\v_y &= 0 \\v_z &= 0\end{aligned}$$



$$t = t_0, l_0$$

$$t = t_0 + \Delta t, l$$

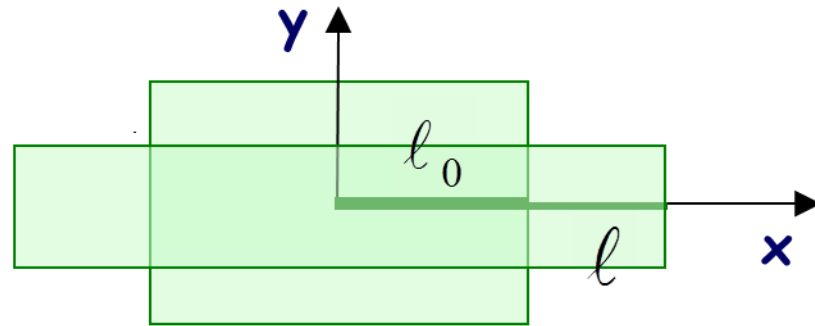
$$l = l_0 \sqrt{1 + (\dot{\gamma} \Delta t)^2} \xrightarrow{\Delta t \rightarrow \infty} l \cong l_0 \dot{\gamma} \Delta t$$

La crescita della deformazione è quasi lineare

Differenze fra flussi elongazionali e di taglio

flusso estensionale monoassiale

$$\begin{aligned}v_x &= \dot{\epsilon} x \\v_y &= -(1/2)\dot{\epsilon} y \\v_z &= -(1/2)\dot{\epsilon} z\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}t = t_0, l_0 & \quad \frac{dl}{dt} = \dot{\epsilon} l & \quad \frac{dl}{l} = \dot{\epsilon} dt & \quad l = l_0 \exp(\dot{\epsilon} \Delta t) \\t = t_0 + \Delta t, l & & & \end{aligned}$$

La crescita della deformazione è esponenziale

deformazione estensionale ϵ
raggiunta alla rottura: 3-4

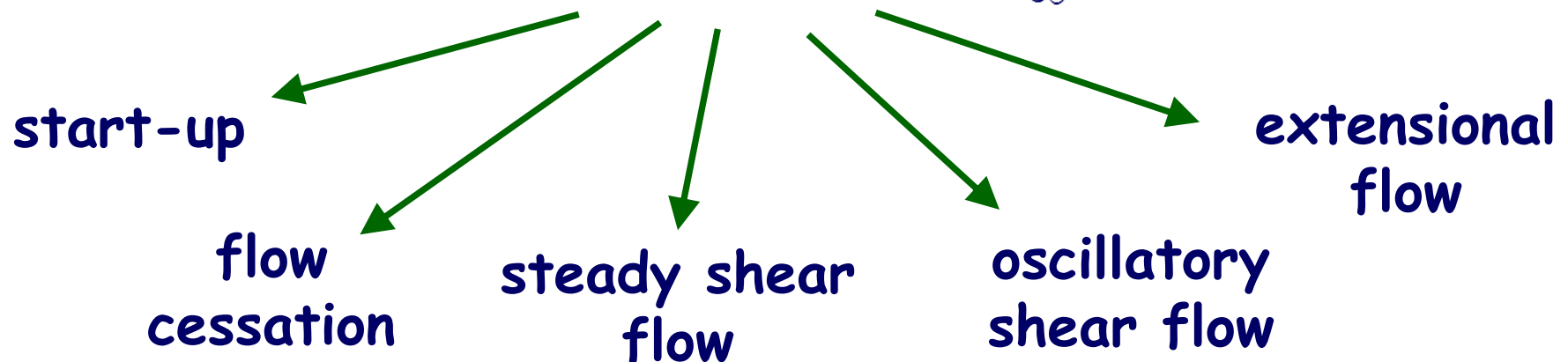
$$\longrightarrow l = l_0 \exp(3 \div 4) = (20 \div 55) l_0$$

Equazione costitutiva e funzioni materiali

dall'equazione costitutiva (scritta in forma tensoriale) si possono ricavare le espressioni delle funzioni materiali che descrivono il comportamento in condizioni semplici di flusso e di deformazione

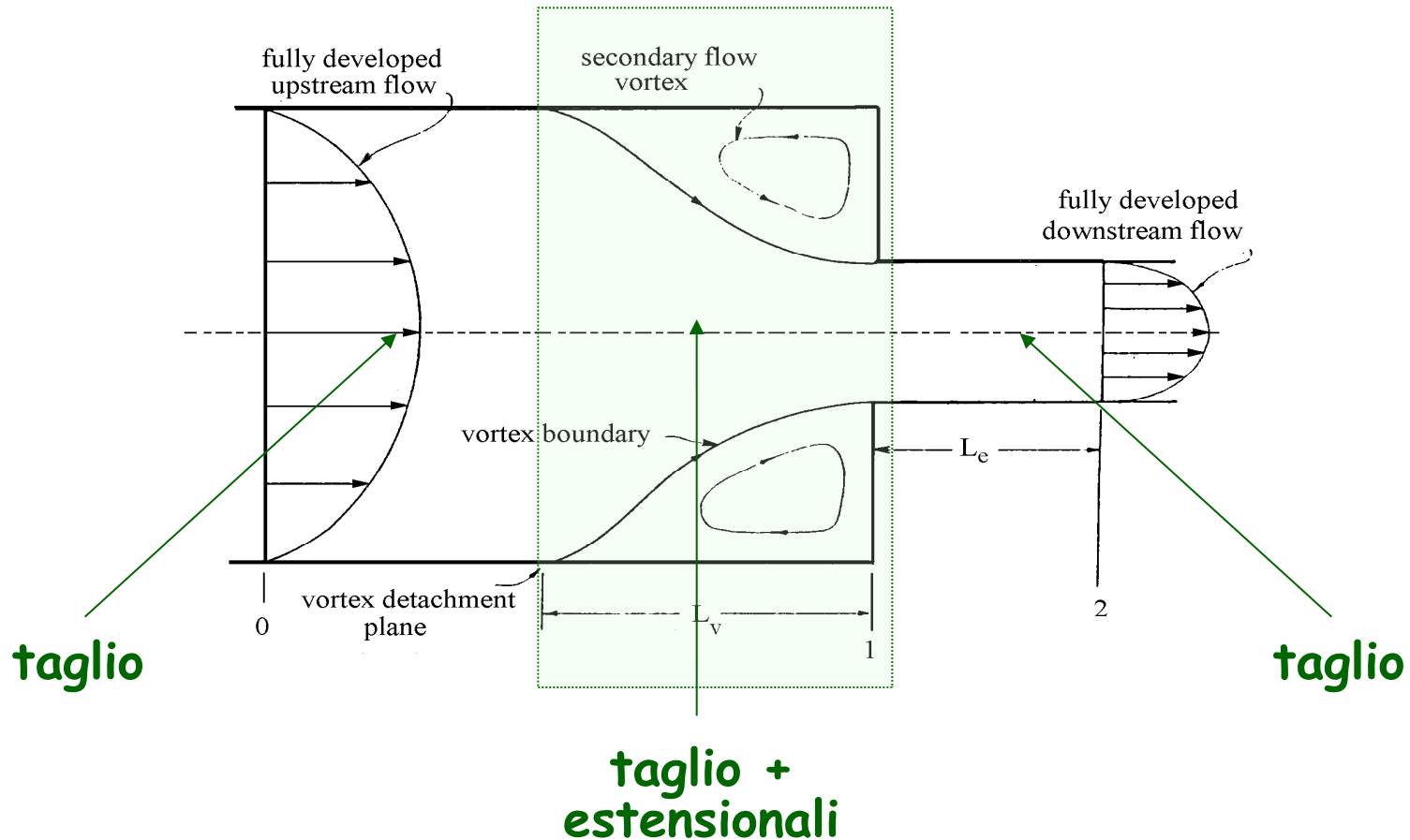
in condizioni lineari (flussi deboli, piccole deformazioni)

$$\underline{\underline{\sigma}} = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \underline{\underline{\dot{\gamma}}}(t') dt' \iff \int_{-\infty}^t \underline{\underline{\dot{\gamma}}}(t') dt'$$



Flussi complessi

Flussi complessi si realizzano, tipicamente, quando i contorni cambiano con componenti sia estensionali che di taglio.



Conclusioni sulla caratterizzazione reologica

- ❑ Una caratterizzazione completa richiederebbe la determinazione di tutte le funzioni materiali, quelle viste in precedenza e anche altre.
- ❑ In pratica, spesso può bastare la determinazione della funzione materiale più "vicina" alla specifica applicazione.
- ❑ Nel limite lineare tutte le funzioni materiali sono riconducibili a una sola funzione, ad es. $G(t)$, modulo viscoelastico lineare
- ❑ Purtroppo il processing dei materiali avviene spesso in condizioni nonlineari.
- ❑ La determinazione delle funzioni materiali è compito della reometria.