

Linear-viskoelastischer Bereich bei reinen Fluiden und deren Suspensionen

Linear Viscoelastic Region Exhibited by Pure Fluids and their Suspensions

B. Hochstein,
W. Gleißle,
Karlsruhe,
Germany

1 Einleitung

Die dynamische Belastung von Materialien durch schwingende Deformationen (oder Spannungen) ist zu einer immer häufiger angewandten rheologischen Meßmethode geworden. Im Vergleich zur stationären Scherung ist die oszillatorische Messung mit kleiner Amplitude eine zerstörungsfreie Prüfmethode, Ruhestrukturen des untersuchten Stoffes werden kaum verändert, was besonders für Untersuchungen von Suspensionen Vorteile bietet. Torsionsrheometer, besonders Kegel-Platte- und Platte-Platte-Rheometer, eignen sich besonders gut für oszillatorische Messungen an hochviskosen Fluiden und Suspensionen.

2 Meßprinzip

Bei der oszillatorischen Scherung wird die Probe durch eine sinusförmige Scherung $\gamma(t)$ mit der Amplitude $\hat{\gamma}$ und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ belastet, Gleichung (1). Dabei ist f die Frequenz der Schwingung. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(t)$, Gleichung (1a), als zeitliche Ableitung der Deformation $\gamma(t)$, schwingt mit der gleichen Frequenz wie die Deformation, aber gegenüber dieser um den Winkel $+\pi/2$ phasenverschoben, siehe Gleichungen (1) und (1a) sowie Abb. 1.

Ein viskoelastischer Stoff liefert als Antwort auf eine oszillatorische Beanspruchung einen ebenfalls sinusförmigen Schubspannungsverlauf $\tau(t)$. Dieser Schubspannungsverlauf ist gegenüber der Deformation $\gamma(t)$ um einen Winkel δ phasenverschoben, Gleichung (2) und Abb. 1.

Der Schubspannungsverlauf nach Gleichung (2) kann unter Verwendung des komplexen Schubmoduls $G^*(\omega)$, Gleichung (2a), gemäß Gleichung (2b) dargestellt werden.

Der komplexe Schubmodul $G^*(\omega)$ ist in zwei gesonderte Materialfunktionen separierbar, dem Speichermodul $G'(\omega)$ und dem Verlustmodul $G''(\omega)$. Der Speichermodul $G'(\omega)$ ist ein Maß für die elastisch in der Probe gespeicherte Energie, der Verlustmodul $G''(\omega)$ ein Maß für die in der Probe dissipierte Energie (viskoser Anteil). Der Betrag des komplexen Schubmoduls errechnet sich aus Speicher- und Verlustmodul nach Gleichung (3).

Wenn oszillatorische Messungen im Bereich des linear-viskoelastischen Materialverhaltens durchgeführt werden, sind bei konstanter Kreisfrequenz ω die Deformationsamplitude $\hat{\gamma}$ und die sich einstellende Schubspannungsamplitude $\hat{\tau}$ zueinander proportional. Dies gilt für genügend kleine Schwingungsamplituden. Bei zu großen Amplituden sind $\hat{\gamma}$ und $\hat{\tau}$ trotz gleicher Frequenz nicht mehr proportional. Der Amplitudenbereich, in dem eine Probe lineares Verhalten zeigt,

1 Introduction

Dynamic loading of materials via oscillatory deformations (or stresses) is used increasingly for determining material properties. Compared to steady shear experiments, dynamic tests generally are conducted at small strain amplitudes so that they result in only slight or negligible disruption of the material microstructure. This feature of oscillatory measurements is particularly advantageous when studying multi-phase materials such as suspensions. Torsional rheometers are well suited for conducting dynamic experiments on high viscosity fluids and suspensions, particularly when the cone and plate or parallel plate geometry is employed.

2 Measurement Principles

In an oscillatory shear experiment the sample is subjected to a sinusoidal deformation $\gamma(t)$ with an amplitude at an angular frequency $\omega = 2\pi f$, Equation (1), where f is the frequency of oscillation. The shear rate $\dot{\gamma}(t)$, Equation (1a), oscillates at the same frequency as the deformation, however, it is phase shifted by an angle equal to $\pi/2$ (see Equations (1) and (1a) as well as Fig. 1).

A viscoelastic material subjected to oscillatory deformation will exhibit a sinusoidally varying shear stress $\tau(t)$. The shear stress is shifted with respect to the deformation $\gamma(t)$ by the phase angle δ (see Equation (2) and Fig. 1).

Defining the complex shear modulus $G^*(\omega)$ as shown in Equation (2a) allows one to represent the shear stress as written in Equation (2b).

The complex shear modulus $G^*(\omega)$ can be separated into two component material functions, the storage modulus $G'(\omega)$ and the loss modulus $G''(\omega)$. The storage modulus is a measure of the elastic energy stored by the material, while the loss modulus is proportional to the energy dissipated (i.e., the viscous portion). The complex shear modulus can be calculated from the storage and loss moduli as shown in Equation (3).

When oscillatory measurements are conducted in the linear viscoelastic region at a constant angular frequency ω , the strain amplitude $\hat{\gamma}$ is directly proportional to the resulting shear stress amplitude $\hat{\tau}$. This condition is satisfied at sufficiently small strains. When the strain amplitude is too large, then the material no longer exhibits linear viscoelastic behavior, and $\hat{\gamma}$ and $\hat{\tau}$ are no longer proportional at constant frequency. The region of strain amplitude in which the material exhibits linear behavior can be determined experimentally at a given frequency by varying the

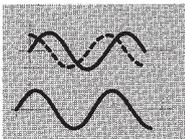
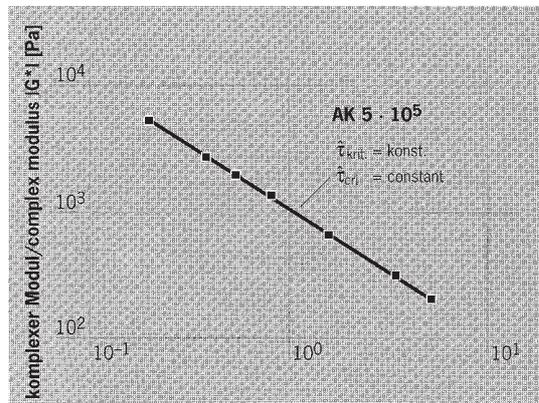


Abb. 9:
Linear-viskoelastischer Bereich
von Kalkstein/Silikonöl-Suspensionen

Fig. 9:
Linear viscoelastic region
of limestone/silicone oil suspensions



amplitude für jeden Füllstoff, jeden Füllgrad und verschiedene Frequenzen. Bei spannungskontrollierten Schwingungsrheometern kann dieser Wert sogar fest eingestellt (vorprogrammiert) werden.

7 Kritische Schubspannung und Fließkurve, viskos ähnliche Fluide

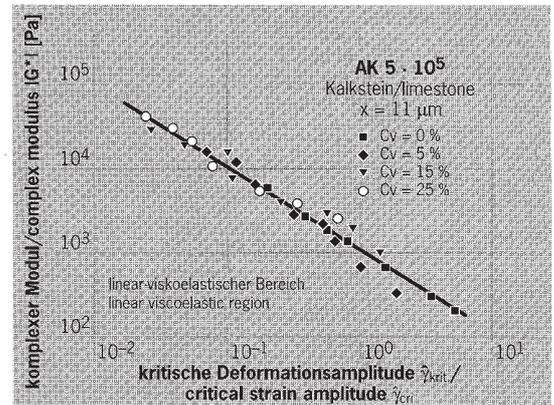
Die für die betrachteten Silikonöle ermittelten maximalen oder kritischen Schubspannungen, die das Ende des linear-viskoelastischen Bereiches beschreiben, finden sich in den Fließfunktionen $\tau(\dot{\gamma})$ der Silikonöle als ausgezeichnete Punkte wieder. Es sind die Schubspannungen, bei denen der newtonsche Fließbereich um die gleiche relative Abweichung verlassen wird, Abb. 11.

Das heißt, daß die Schubspannung $\tau_{krit.}$, die bei oszillatorischer Scherung die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches und bei stetiger Scherung die Grenze des newtonschen Fließbereiches beschreibt, dieselbe ist. Diese ausgezeichnete Schubspannung ist für die Silikonöle gleich groß, vergleiche Abb. 11. Diese Silikonöle sind viskos-ähnliche Flüssigkeiten, d.h. ihre Fließkurven haben die gleiche Form und können durch Verschieben längs der Schergeschwindigkeitsachse zu einer einzigen Masterkurve vereinigt werden. Diese Eigenschaft der viskosen Ähnlichkeit [3] beschreibt, daß alle viskos-ähnlichen Flüssigkeiten bei der gleichen Schubspannung die gleiche relative Abweichung vom newtonschen Fließverhalten zeigen.

Die obere Eingrenzung des linear-viskoelastischen Fließbereiches viskos-ähnlicher Flüssigkeiten und deren Suspensionen ist sowohl bei stetiger als auch bei oszillatorischer Scherung durch einen einzigen Zahlenwert, der kritischen Schubspannung festgelegt.

8 Zusammenfassung

Oszillatorische Messungen müssen, um mit stetigen Scherdaten vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, im linear-viskoelastischen Bereich des Materialverhaltens durchgeführt werden. In diesem Bereich sind bei konstanter Kreisfrequenz Deformationsamplitude und Schubspannungsamplitude zueinander proportional. Bei hinreichend kleiner Amplitude zeigen praktisch alle Stoffe und Suspensionen linear-viskoelastisches Verhalten. Die maximal zulässige Deformationsamplitude, die den linear-viskoelastischen Bereich abgrenzt, hängt



This means that the shear stress $\tau_{crit.}$ represents the point of departure from linearity (i. e., the limit of Newtonian behavior) for both dynamic and steady shear tests. This shear stress is identical for the three silicone oils, as can be seen in Fig. 11. These silicone oils are viscous similar fluids, that is, their flow curves have the same form and can be shifted along the horizontal (shear rate) axis to form a master curve. The ability to shift curves for viscous similar fluids in this manner means that, at a given shear rate, viscous similar fluids all will exhibit the same relative deviation from Newtonian behavior [3].

The upper limit of the linear viscoelastic region of viscous similar fluids and their suspensions can be described by a single parameter, the critical shear stress. This parameter is applicable whether the applied deformation is steady or oscillatory shear.

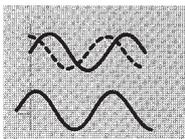
8 Conclusion

In order to compare oscillatory data with steady shear results, the measurements must be conducted within the linear viscoelastic range of the material. In this region, at a constant angular frequency the strain amplitude and shear stress amplitude are proportional. At sufficiently small amplitudes, nearly all materials, including suspensions, exhibit linear viscoelastic behavior. The strain amplitude corresponding to the limit of linear viscoelastic behavior is strongly dependent on frequency. In performing dynamic experiments on suspensions of rigid particles, one finds that the critical strain amplitude also depends on the solids volume fraction and the filler type. This means that the limit of the linear viscoelastic region must be determined individually for each different suspension.

If one assumes that the solids do not influence fluid phase properties but instead bring about only an increase in the "inner" shear rate, then the "shear stress equivalent inner shear rate" concept can be applied. According to this concept, the linear viscoelastic region of a suspension should be definable based solely on the properties of the fluid phase. The limit of the linear viscoelastic region of the pure matrix fluid and the suspension is therefore identical. However, this limit can not be identified by a single maximum strain amplitude, because the strain amplitude will be different when testing a pure fluid versus a suspension under the same experimental conditions. There is another parameter that can be used to characterize the linear viscoelastic region of both the pure fluid and suspensions based on this fluid. This parameter is independent of both frequency and solids type and loading. For viscous similar fluids,

Abb. 8:
Komplexer Modul in
Abhängigkeit der kritischen
Deformationsamplituden
für das Silikonöl AK5 · 10⁵

Fig. 8:
Complex modul
as a function of critical
strain amplitude for
silicone oil AK5 · 10⁵



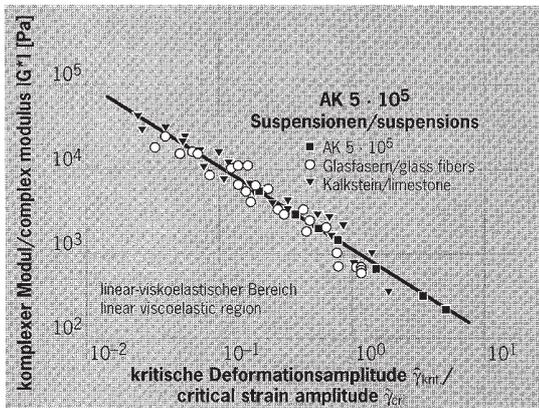


Abb. 10: Komplexe Moduli als Funktion der kritischen Deformationsamplitude für das Silikonöl AK5 · 10⁵ und dessen Kalkstein- und Glasfaser-Suspensionen 0 ≤ c_v ≤ 25vol%

Fig. 10: Complex moduli as a function of critical strain amplitude for pure silicone oil AK5 · 10⁵ and suspensions of this fluid formulated with 0 to 25 volume percent limestone and glass fibers, respectively 0 ≤ c_v ≤ 25vol%

stark von der Frequenz ab. Macht man Schwingungsexperimente an Suspensionen mit starren Füllstoffpartikeln, so findet man zusätzliche Abhängigkeiten der kritischen Deformationsamplitude von der Volumenkonzentration und von der Art des Füllstoffes. Das heißt die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches muß für jede einzelne Suspension bei jeder Frequenz explizit ermittelt werden.

Geht man davon aus, daß der Füllstoff die Eigenschaften der fluiden Phase der Suspension nicht beeinflusst, sondern ausschließlich zu einer Erhöhung der die Matrixflüssigkeit beanspruchenden inneren Schergeschwindigkeit führt, so ist das Konzept der Schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit anwendbar. Demnach sollte der linear-viskoelastische Bereich auch der Suspensionen allein durch die fluide Phase vorgegeben sein. Die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches der reinen Matrixflüssigkeit und der Suspension ist dann gleich. Allerdings kann die Grenze dieses Bereiches nicht mit einer einzigen maximal zulässigen Deformationsamplitude beschrieben werden, da diese bei identischen äußeren Versuchsbedingungen für das reine Fluid und die Suspension verschieden sind. Zur Charakterisierung des linear-viskoelastischen Bereiches der reinen Matrixflüssigkeit und der damit formulierten Suspensionen kann aber eine andere Größe herangezogen werden, die unabhängig vom Füllstoff und der Frequenz den linearen Bereich beschreibt. Diese Größe ergibt sich für viskos-ähnliche Stoffe als die Schubspannungsamplitude. Die Obergrenze des linear-viskoelastischen Fließverhaltens einer viskoelastischen Flüssigkeit und darauf basierender Suspensionen ist bei stetiger und bei oszillatorischer Scherung mit einem einzigen Zahlenwert, und zwar dem der kritischen Schubspannung, gegeben.

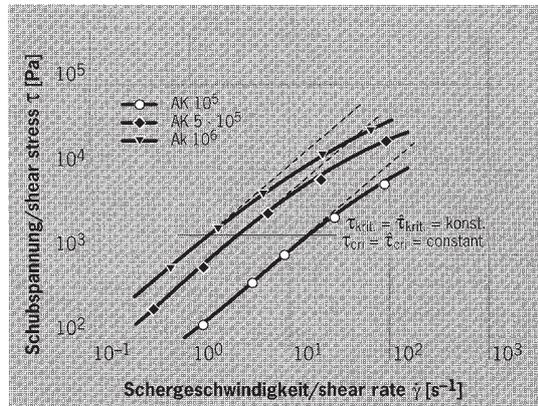


Abb. 11: Fließfunktionen viskos-ähnlicher Silikonöle

Fig. 11: Flow functions of silicone oils exhibiting viscous similarity

this parameter is the shear stress amplitude. The upper limit of linear viscoelastic behavior of viscoelastic fluids and their suspensions can be described by a single parameter, the critical shear stress. This parameter is applicable whether the applied deformation is steady or oscillatory shear.

Rh



Rh

Gleichungen/Equations

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma} \cdot \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \dot{\gamma} \cdot \cos(\omega t) = \omega \dot{\gamma} \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad (1a)$$

$$\tau(t) = \tau \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

$$|G^*(\omega)| = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2a)$$

$$\tau(t) = \dot{\gamma} |G^*(\omega)| \cdot \sin(\omega t + \delta(\omega)) \quad (2b)$$

$$|G^*(\omega)| = \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2} \quad (3)$$

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{|G^*(\omega)|}{\omega} \quad (4)$$

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot |G^*(\omega)| \quad (5)$$

$$B_{st} = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_M} \quad (6)$$

$$B_{osz} = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_M} \quad (7)$$

$$B_{osz} = \frac{|G^*|_{Susp}}{|G^*|_M} \neq f(\omega) \quad (7a)$$

$$\tau_{Susp} = \dot{\gamma}_I |G^*(\omega)| = B_{osz} \dot{\gamma}_M |G^*(\omega)| \quad (8)$$

$$\tau_{krit,M} = \tau_{krit,Susp} \quad (9)$$

- [1] Gleißle, W.; Baloch, M.K.: "Advances in Rheology", Proc. IXth Int. Congr. Rheology, Bd. 2, Acapulco 1984
- [2] Gleißle, W.; Hochstein, B.: "Progress and Trends in Rheology", IV. Proc. 4th European Rheology Conference, Sevilla 1994
- [3] Gleißle, W. in "Polymer Rheology and Processing"; A.A. Collyer and L.A. Utracki Hrsg. Elsevier Appl. Sci. London, New York 1989
- [4] Kataoka, T.; Kitano, T.; Sasahara, M.; Nishijima, K.: Rheol. Acta 17 (1978), p. 149-155
- [5] Ohl, N.: Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1991
- [6] Ohl, N., Gleißle, W.: J. Rheol. 37 (1993), No. 2, p. 381-406
- [7] Windhab, E.: Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1985