Reologia

ρεω (scorro) e λογοσ (discorso)

Rheology is the study of the deformation and flow of matter

E.C. Bingham (1929)

Eraclito: "παντα ρει"

(VI secolo a.C.)

Reologia vuol dire

- ◊ studiare le deformazioni e i flussi dei materiali
- ◊ utilizzare grandezze fisiche macroscopiche dinamiche e cinematiche (sforzi, deformazioni, velocita di deformazione)
- ◊ determinare proprietà note, come modulo elastico e viscosità e altre nuove come coefficienti degli sforzi normali, viscosità estensionale, moduli viscoelastici ,..)

Reologia vuol dire

studiare sistemi che hanno componenti elastiche e viscose,

e comportamenti <u>non</u> lineari

materiali viscoelastici
comportamenti
non lineari

Solido elastico ideale
De $\rightarrow \infty$

Legge di Hook
$\sigma = E\varepsilon$

Fluido viscoso ideale
De $\rightarrow$ 0

Legge di Newton
$\tau = \eta\dot{\gamma}$

Numero di Deborah
De = λ/t

Numero di Deborah

Il numero di Deborah è definito come il rapporto fra il tempo di deformazione che caratterizza la fluidità intrinseca del materiale (λ) e la scala temporale caratteristica dell'esperimento che misura la risposta del materiale.

$$De = \lambda/t$$

Dove

- λ è il tempo di rilassamento del materiale
- t è il tempo di osservazione

Nei modelli per lo studio della viscoelasticità dei polimeri, si definisce λ il rapporto tra la componente viscosa di un polimero, e la sua componente elastica

$$\lambda = \eta/E$$

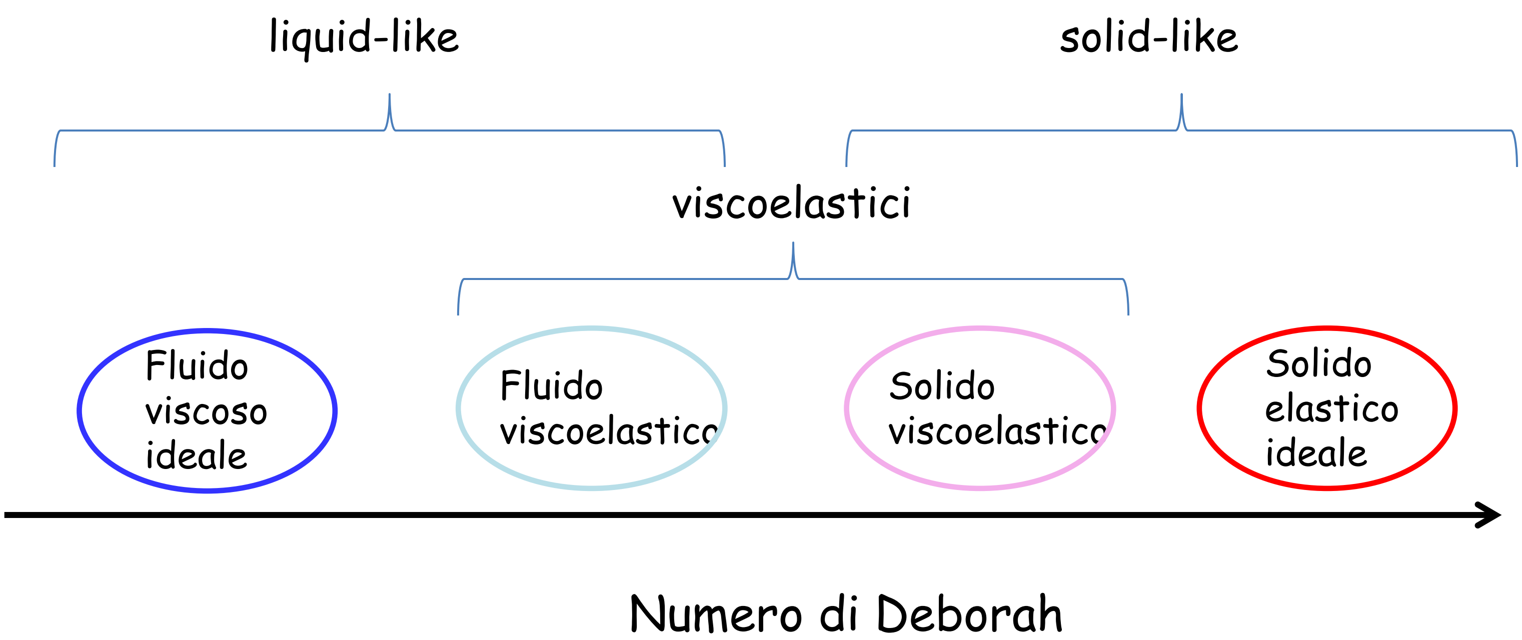
Numero di Deborah

"Le montagne si scioglieranno davanti al Signore"

"But Deborah knew two things. First, that the mountains flow, as everything flows. But, secondly, that they flowed before the Lord, and not before man, for the simple reason that man in his short lifetime cannot see them flowing, while the time of observation of God is *infinite.*"

M. Reiner, The Deborah Number, Physics today, 17, 62 (1964)

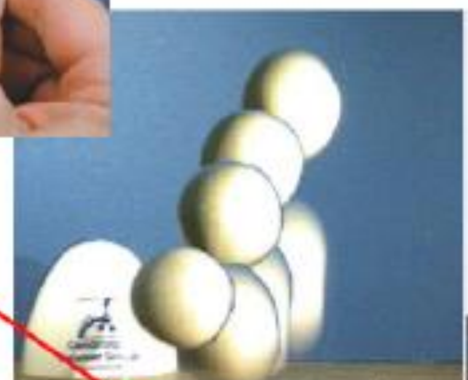
Comportamento reologico dei materiali



Slime

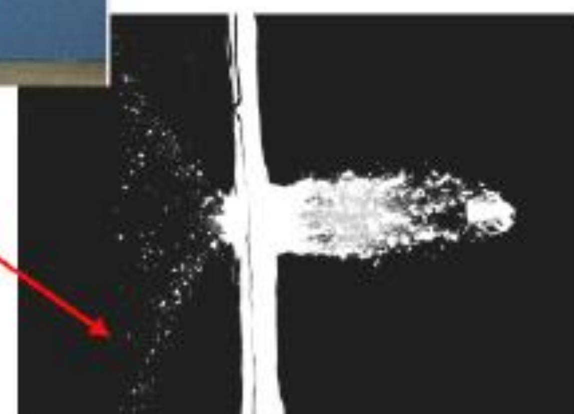
In tempi molto lunghi lo Slime
si espande sulla superficie

Se si applica uno sforzo lentamente lo
Slime si allunga come una gomma da
masticare



Se si applica lo sforzo in
tempi brevi lo Slime
rimbalza come un solido
elastico…

Numero di Deborah
De = λ/t



…e in tempi estremamente brevi
(impatto di un proiettile) lo Slime
si frantuma

Pitch drop experiment

Iniziato nel 1927 all'Università del Queensland dal Professor Thomas Parnell

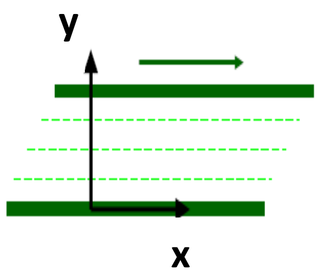
Una goccia di pece cade ogni 9 anni

La pece può essere frantumata con un martello

Pitch drop experiment apparatus

Tipi di flusso

classificazione in base alle componenti del tensore velocità di deformazione



Flussi di scorrimento (o "shear")

sforzo applicato parallelamente alla superficie

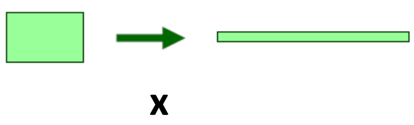
la velocità di deformazione è ortogonale al flusso

Flussi elongazionali

- uniassiale (di trazione o compressione)
- biassiale

sforzo applicato ortogonalmente alla superficie

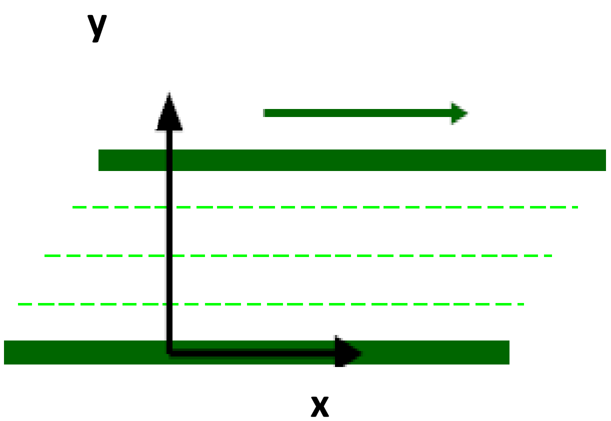
la velocità di deformazione è parallela al flusso



Flussi complessi

composizione dei precedenti

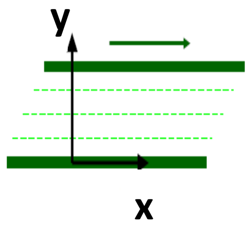
Flussi di scorrimento o di taglio (shear)



- lo sforzo è applicato parallelamente alla superficie, la velocità di deformazione è ortogonale al flusso
- i flussi di scorrimento (di taglio) si realizzano sempre in presenza di pareti solide (quelle del condotto, piatti del reometro...)
- il fluido si muove mediante 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

Flusso di taglio stazionario*: grandezze fisiche significative



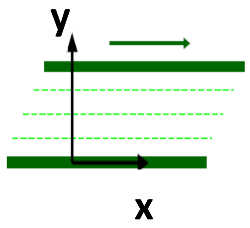
Indicando con x la direzione dello scorrimento, e con y la normale alla superficie di scorrimento, la grandezza cinematica è la velocità di deformazione

$$\dot{\gamma}$$

caratterizza le condizioni del moto

*Regime di flusso stazionario: velocità di deformazione in ogni punto è costante nel tempo (conservazione della massa), può variare da punto a punto

Flusso di taglio stazionario*: grandezze fisiche significative



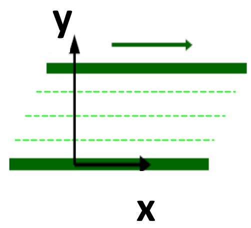
Indicando con x la direzione dello scorrimento, e con y la normale alla superficie di scorrimento, le grandezze dinamiche sono lo sforzo tangenziale e le differenze degli sforzi normali

$$\tau, N_1, N_2$$

τ_{yx} è l'unico sforzo tangenziale (shear stress), gli altri sono gli sforzi normali σ_{ii}. In un liquido semplice (puramente viscoso) gli sforzi normali sono uguali tra loro e corrispondono alla pressione p (σ_{ii}=-p). Nei fluidi di interesse reologico (non Newtoniani) gli sforzi normali sono diversi tra loro e le loro differenze $N_1=\tau_{xx}-\tau_{yy}$ e $N_2=\tau_{yy}-\tau_{zz}$ non sono nulle ($N_1>N_2$)

*Regime di flusso stazionario: velocità di deformazione in ogni punto è costante nel tempo (conservazione della massa), può variare da punto a punto

Flusso di taglio stazionario: funzioni materiali*



Le funzioni materiali del flusso di taglio stazionario sono 3:

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

Il grafico di τ 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:

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

Perché a bassi valori di $\dot{\gamma}$: η, Ψ_1, Ψ_1 sono costanti

*Funzioni materiali: grandezze dinamiche espresse in funzione della velocità di deformazione

Classificazione reologica

Il comportamento reologico di un materiale, in condizioni di flusso di taglio, può essere descritto attraverso le funzioni materiali che lo caratterizzano

$\Downarrow$

La classificazione dei comportamenti reologici viene di norma fatta usando le stesse funzioni materiali

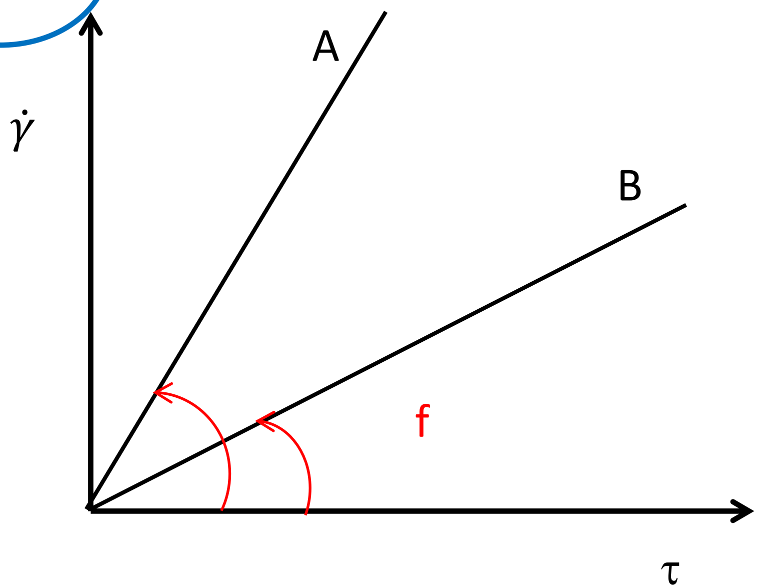
$\Downarrow$

La più comune classificazione dei comportamenti in flusso di taglio è basata sulla dipendenza della viscosità η dalla velocità di deformazione $\dot{\gamma}$

Classificazione reologica: curve di flusso

Fluido newtoniano

$\dot{\gamma}(\tau)$



Per un sistema newtoniano la velocità di deformazione aumenta con lo sforzo applicato

La curva di flusso è una retta passante per l'origine: la pendenza è la fluidità f

Vale la legge di Newton

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

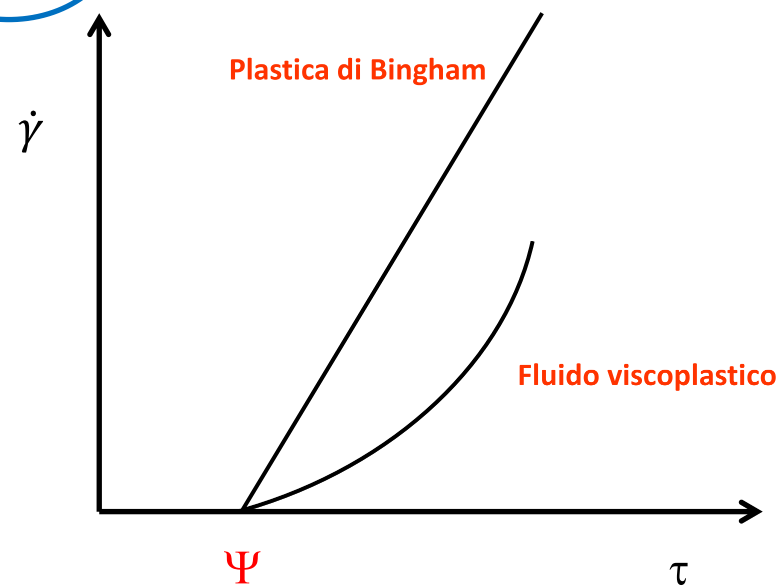
con η costante (a parità di T e P)

Maggiore è la pendenza, maggiore è la fluidità e minore la viscosità η=1/f

Classificazione reologica: curve di flusso

Fluidi NON newtoniani: Fluido plastico

$\dot{\gamma}(\tau)$



Per un fluido plastico la velocità di deformazione aumenta solo al di sopra di uno sforzo limite Ψ detto limite di scorrimento

Se $\dot{\gamma}$ aumenta linearmente: plastica di Bingham
Se $\dot{\gamma}$ aumenta ma non linearmente: fluido viscoplastico

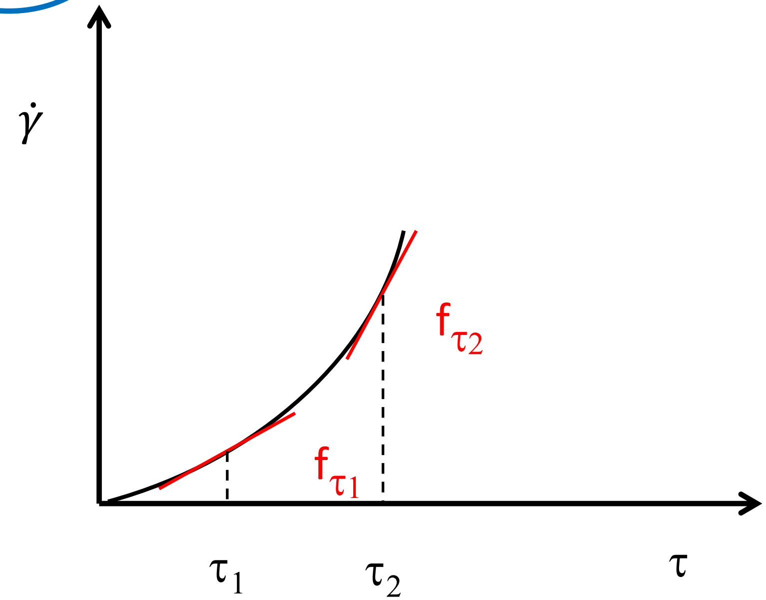
Per $\tau < \Psi$ il comportamento è di solido elastico

Per $\tau > \Psi$ il comportamento è di fluido newtoniano o pseudoplastico

Classificazione reologica: curve di flusso

Fluidi NON newtoniani: Fluido pseudoplastico

$\dot{\gamma}(\tau)$



Per un fluido pseudoplastico
la velocità di deformazione aumenta
più velocemente dello sforzo

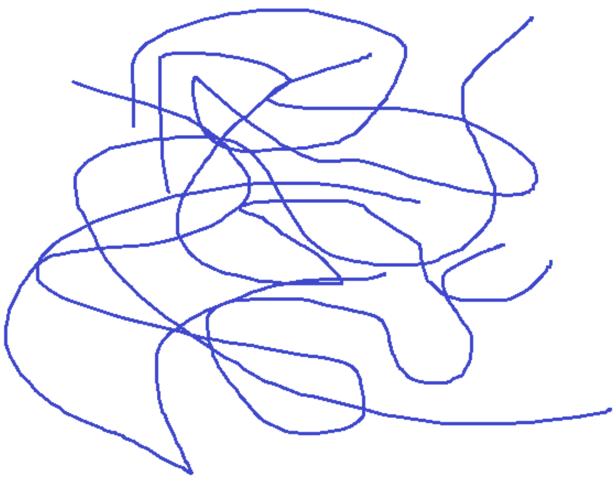
$\eta = 1/f$

La dipendenza di $\dot{\gamma}$ da τ non è lineare, la viscosità diminuisce con l'aumentare della velocità di deformazione (viscosità apparente) e si calcola come il reciproco della pendenza della retta tangente, in ogni punto della curva

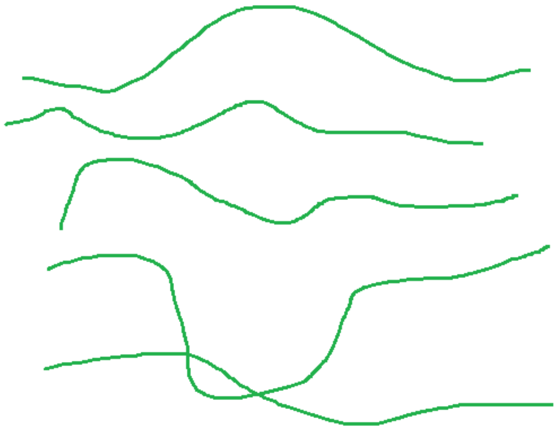
Classificazione reologica

Fluido pseudoplastico (shear-thinning)

Il flusso pseudoplastico è caratteristico dei fluidi polimerici



Lo sforzo induce un
allineamento
lungo la direzione di flusso…



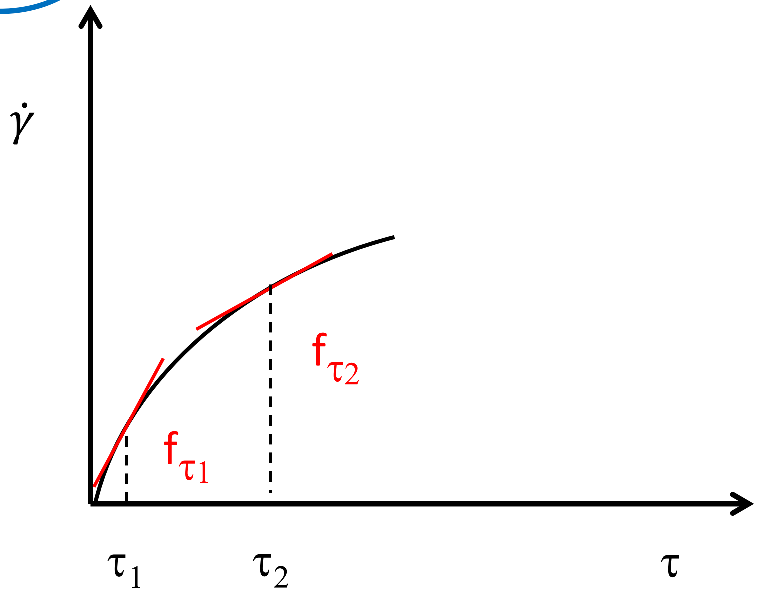
Nel fluido polimerico a riposo
le molecole sono raggomitolate

… e provoca
un aumento della velocità
di deformazione

Classificazione reologica: curve di flusso

Fluidi NON newtoniani: Fluido dilatante

$\dot{\gamma}(\tau)$



Per un fluido dilatante la velocità di deformazione aumenta meno velocemente dello sforzo

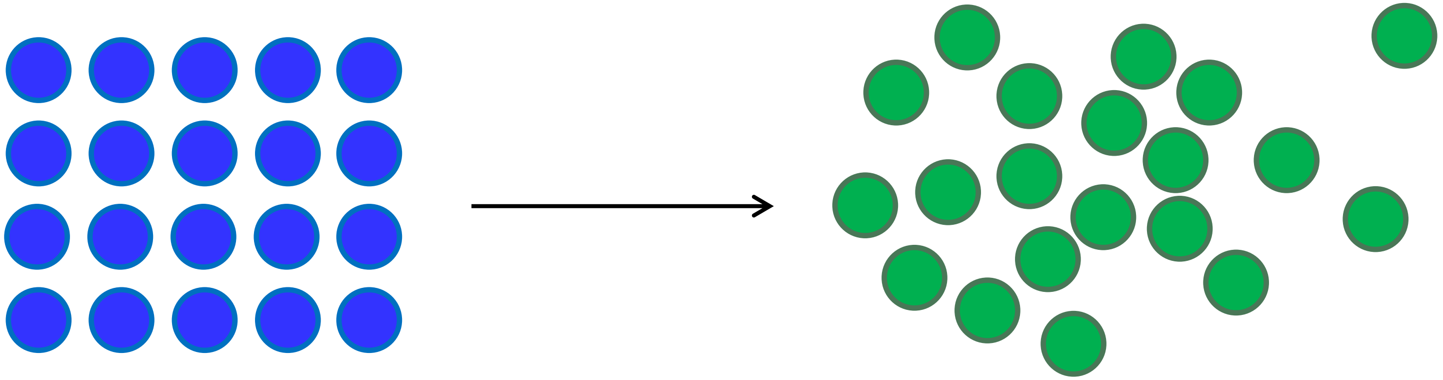
$\eta = 1/f$

La dipendenza di $\dot{\gamma}$ da τ non è lineare, la viscosità aumenta con l'aumentare della velocità di deformazione (viscosità apparente) e si calcola come il reciproco della pendenza della retta tangente, in ogni punto della curva

Classificazione reologica

Fluido dilatante (shear-thickening)

Il flusso dilatante è caratteristico delle sospensioni molto concentrate di particelle solide piccole e non flocculate



A riposo le particelle sono impaccate in modo da ridurre gli spazi interparticellari e il liquido trattenuto in questi spazi è sufficiente ad assicurare una lubrificazione che permette, a bassi sforzi di taglio, lo scorrimento

Se si aumenta lo sforzo di taglio, la quantità di liquido non basta a riempire gli spazi vuoti e non può più assicurare la lubrificazione necessaria a ridurre l'attrito fra particelle, c'è quindi una diminuzione della velocità di deformazione

Classificazione reologica

Fluidi NON newtoniani: dipendenza dal tempo Fluidi tissotropici

Fluidi per i quali la viscosità dipende (a parità di T e P) dalla velocità di deformazione e anche dal tempo

A sforzo costante, la viscosità diminuisce all'aumentare del tempo di applicazione

Classificazione reologica

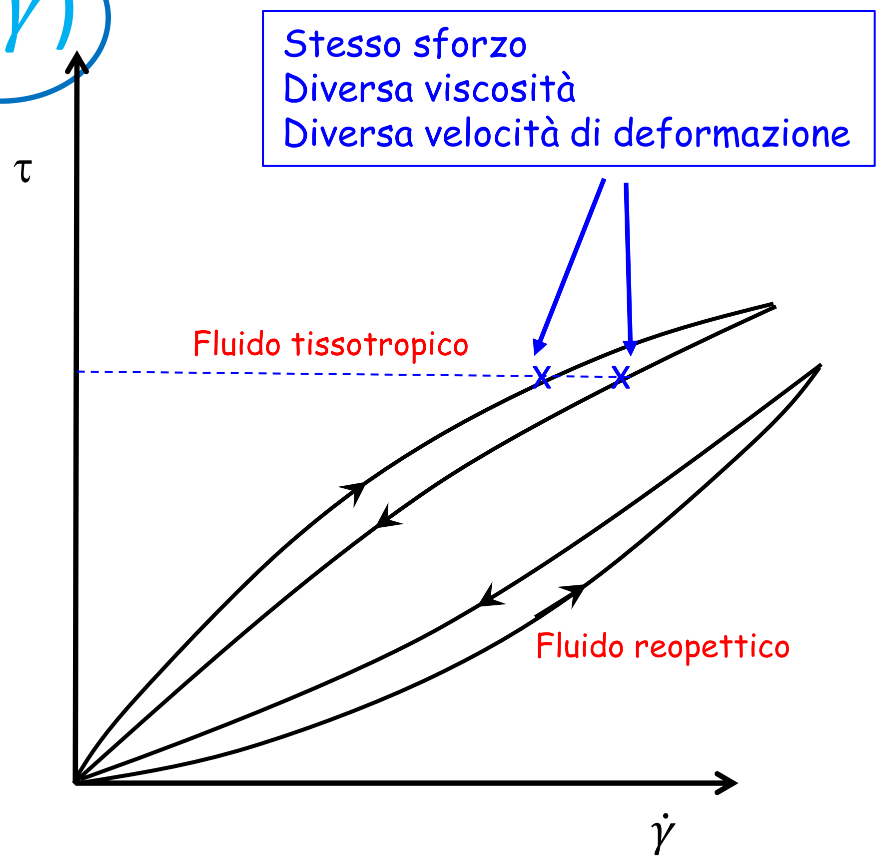
Fluidi NON newtoniani: dipendenza dal tempo Fluidi reopettici

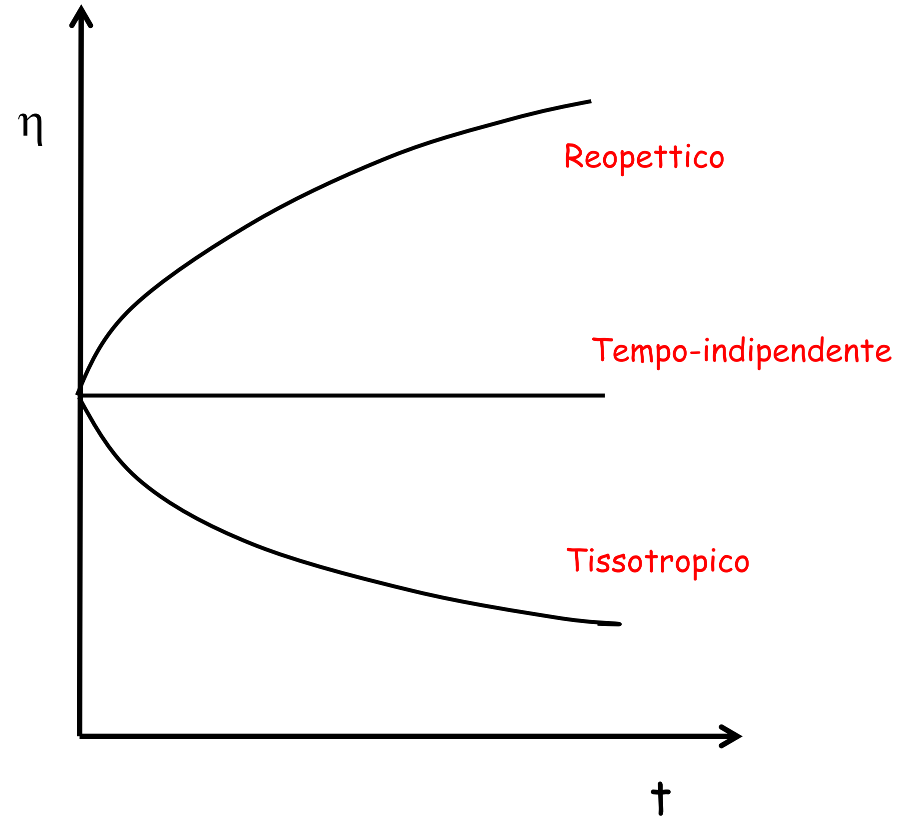
Fluidi per i quali la viscosità dipende (a parità di T e P) dalla velocità di deformazione e anche dal tempo

A sforzo costante, la viscosità aumenta all'aumentare del tempo di applicazione

Classificazione reologica: curve di flusso
Fluidi NON newtoniani: dipendenza dal tempo

$\tau(\dot{\gamma})$

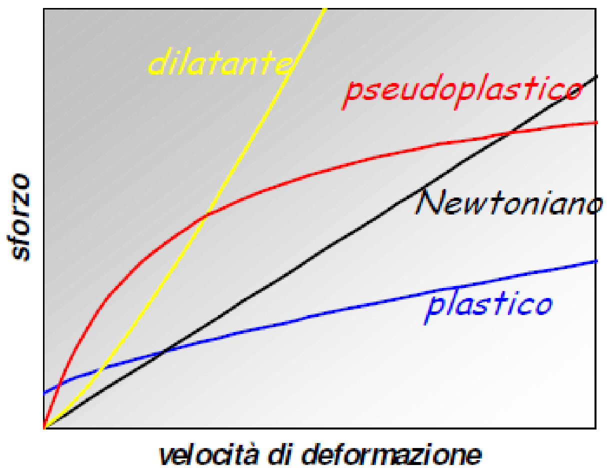




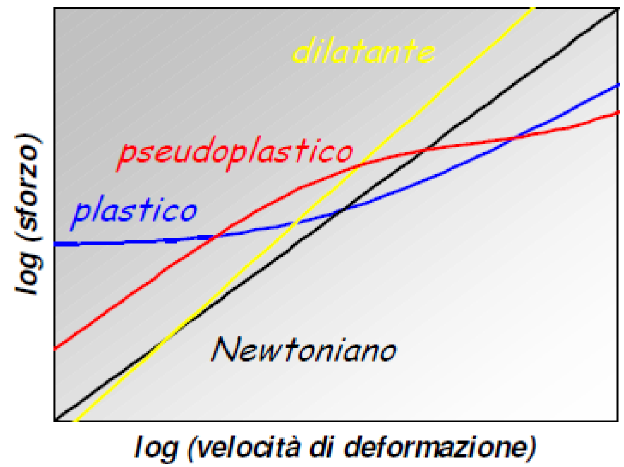
L'area compresa tra le due curve (**isteresi**) è in relazione con la tempo-dipendenza del materiale

Classificazione reologica: curve di flusso

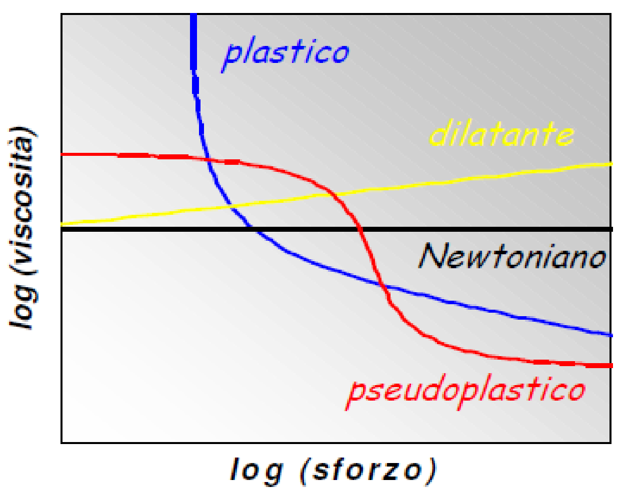
$\tau(\dot{\gamma})$



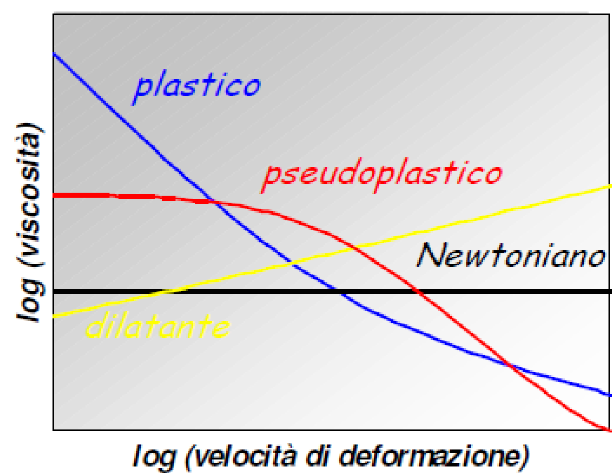
$\log\tau(\log\dot{\gamma})$



$\log\eta(\log\tau)$

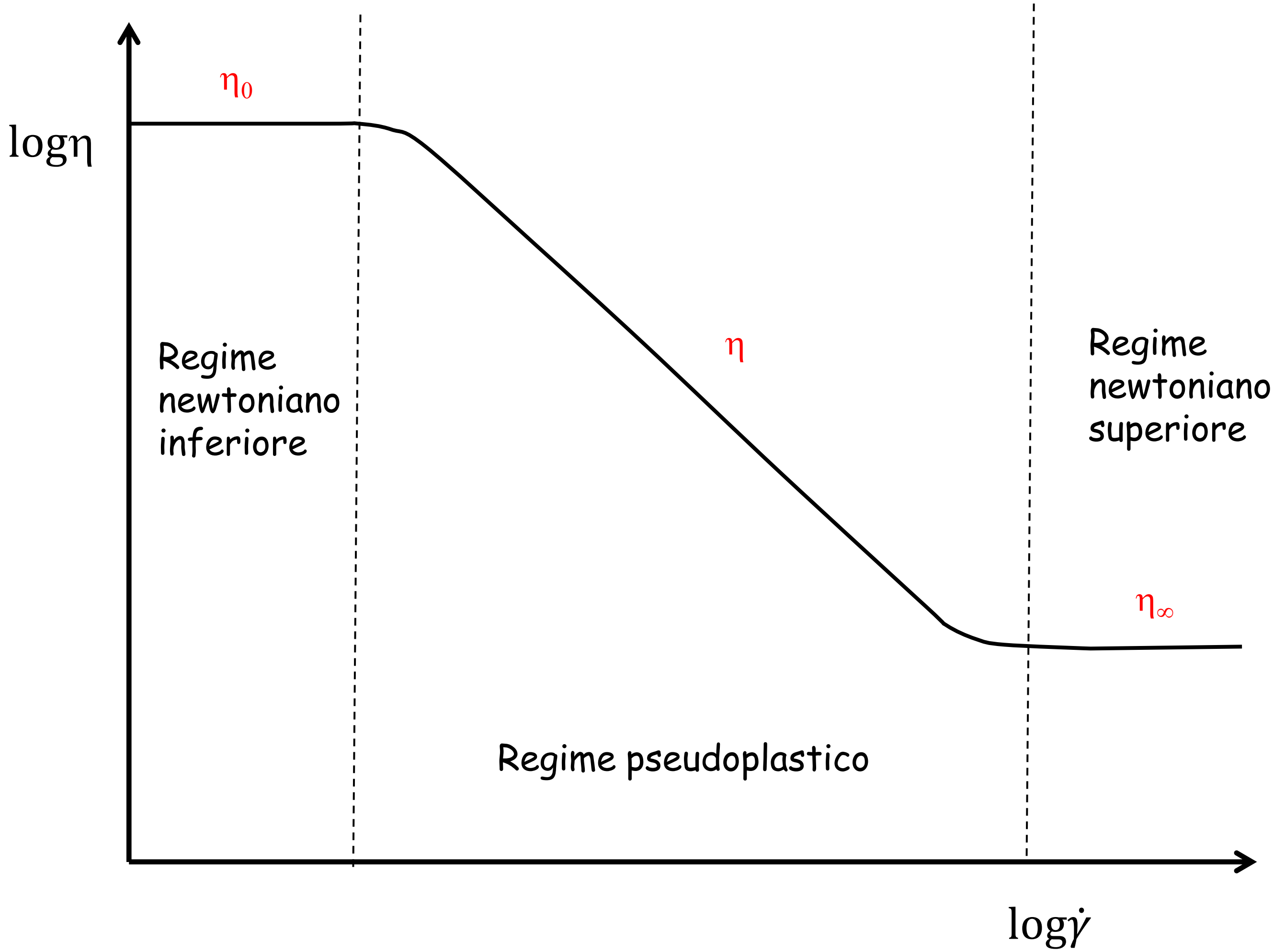


$\log\eta(\log\dot{\gamma})$

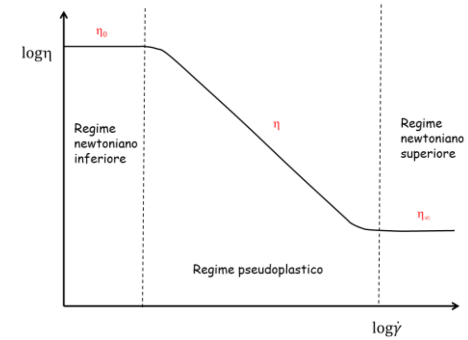


Classificazione reologica: curve di flusso

η_0 = viscosità newtoniana iniziale (zero-shear viscosity)
η = viscosità apparente
η_∞ = viscosità newtoniana limite



Classificazione reologica: equazioni di correlazione

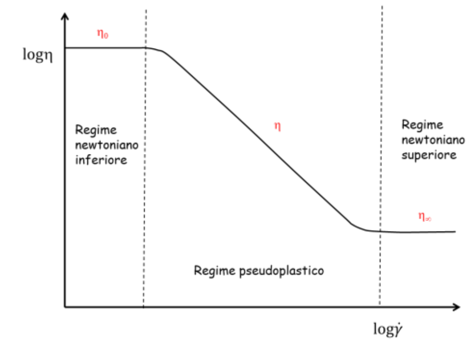


Power law $$\tau = k\dot{\gamma}^{n}$$

Equazione di Cross $$\tau = \eta_{\infty}\dot{\gamma} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^{n}}\,\dot{\gamma}$$

Equazione di Carreau $$\tau = \eta_{\infty}\dot{\gamma} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left(1 + (\lambda\dot{\gamma})^{2}\right)^{(1-n)/2}}\,\dot{\gamma}$$

Classificazione reologica:
Power Law (Ostwald-de Waele)



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

$$\tau = k|\dot{\gamma}|^{n-1}\dot{\gamma}$$

k = coefficiente di consistenza
n = indice di scorrimento

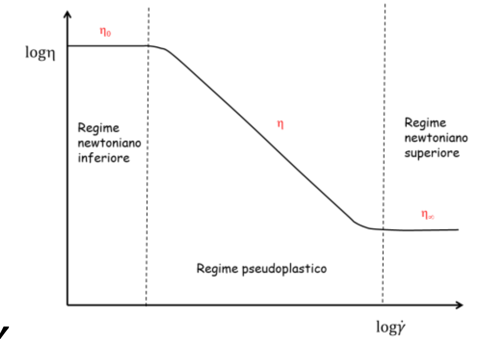
$$\eta(\dot{\gamma}) = k|\dot{\gamma}|^{n-1}$$

se n < 1, la viscosità diminuisce con $|\dot{\gamma}|$, il comportamento è pseudoplastico

se n = 1, l'equazione si riduce alla legge di Newton, k coincide con la viscosità

se n > 1, la viscosità aumenta con $|\dot{\gamma}|$, il comportamento è dilatante

Classificazione reologica: equazioni di correlazione Cross e Carreau



Equazione di Cross $$\tau = \eta_\infty \dot{\gamma} + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \dot{\gamma}$$

Equazione di Carreau $$\tau = \eta_\infty \dot{\gamma} + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2\right)^{(1-n)/2}} \dot{\gamma}$$

Se $\dot{\gamma} \to 0$ entrambe le equazioni si riducono a $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$

Se $\dot{\gamma} \to \infty$ entrambe le equazioni si riducono a $\tau = \eta_\infty \dot{\gamma}$

Cross $$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n}$$

Carreau $$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2\right)^{(1-n)/2}}$$

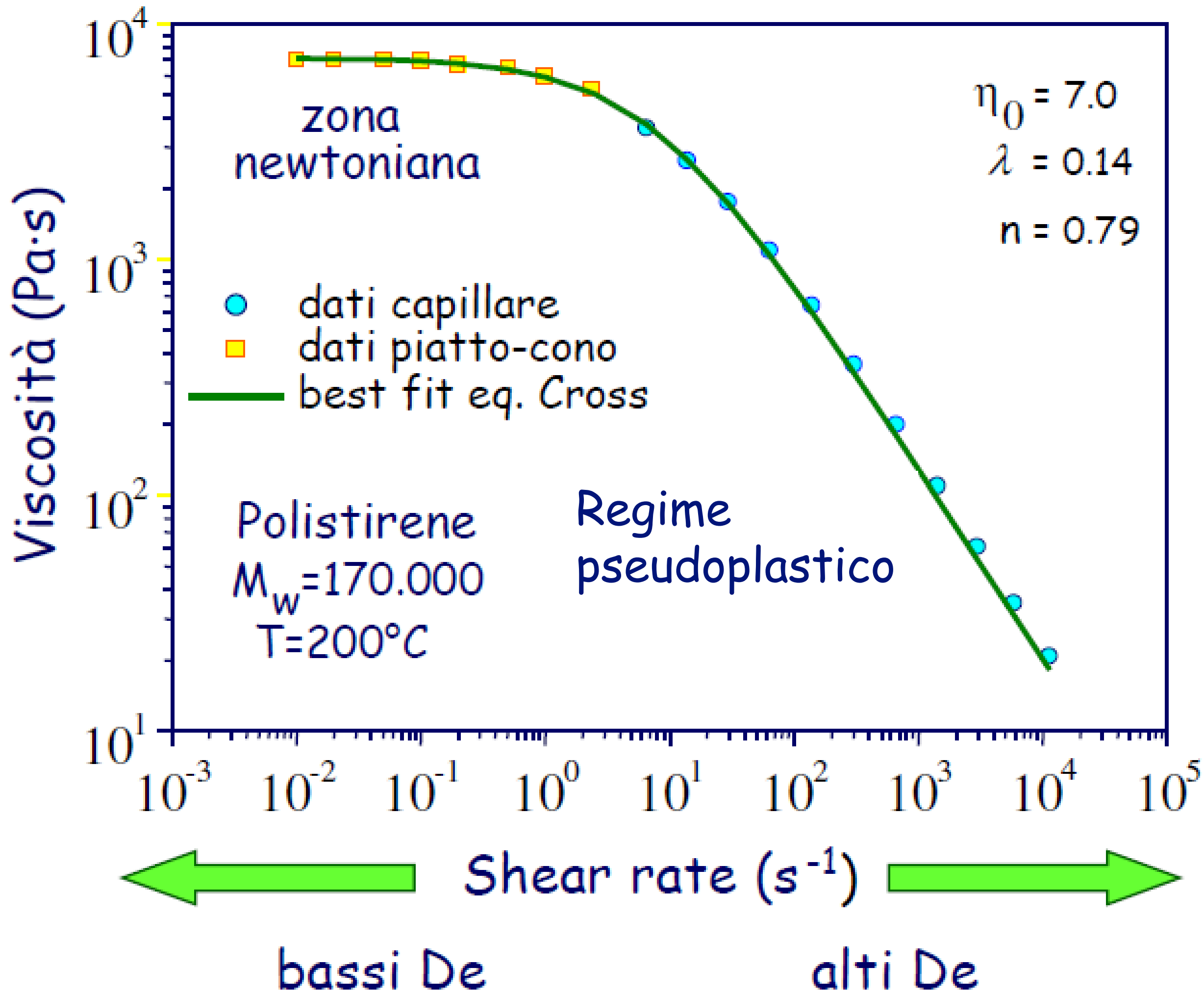
Reologia dei polimeri fusi

Variabili termodinamiche
- pressione
- temperatura

Variabili reologiche
- deformazione
- velocità di deformazione

Variabili strutturali-compositive
- peso molecolare medio e distribuzione
- struttura della catena
- presenza di una fase dispersa (quantità, dimensione media e distribuzione, forma)

Reologia dei polimeri: curva di flusso (shear-thinning)

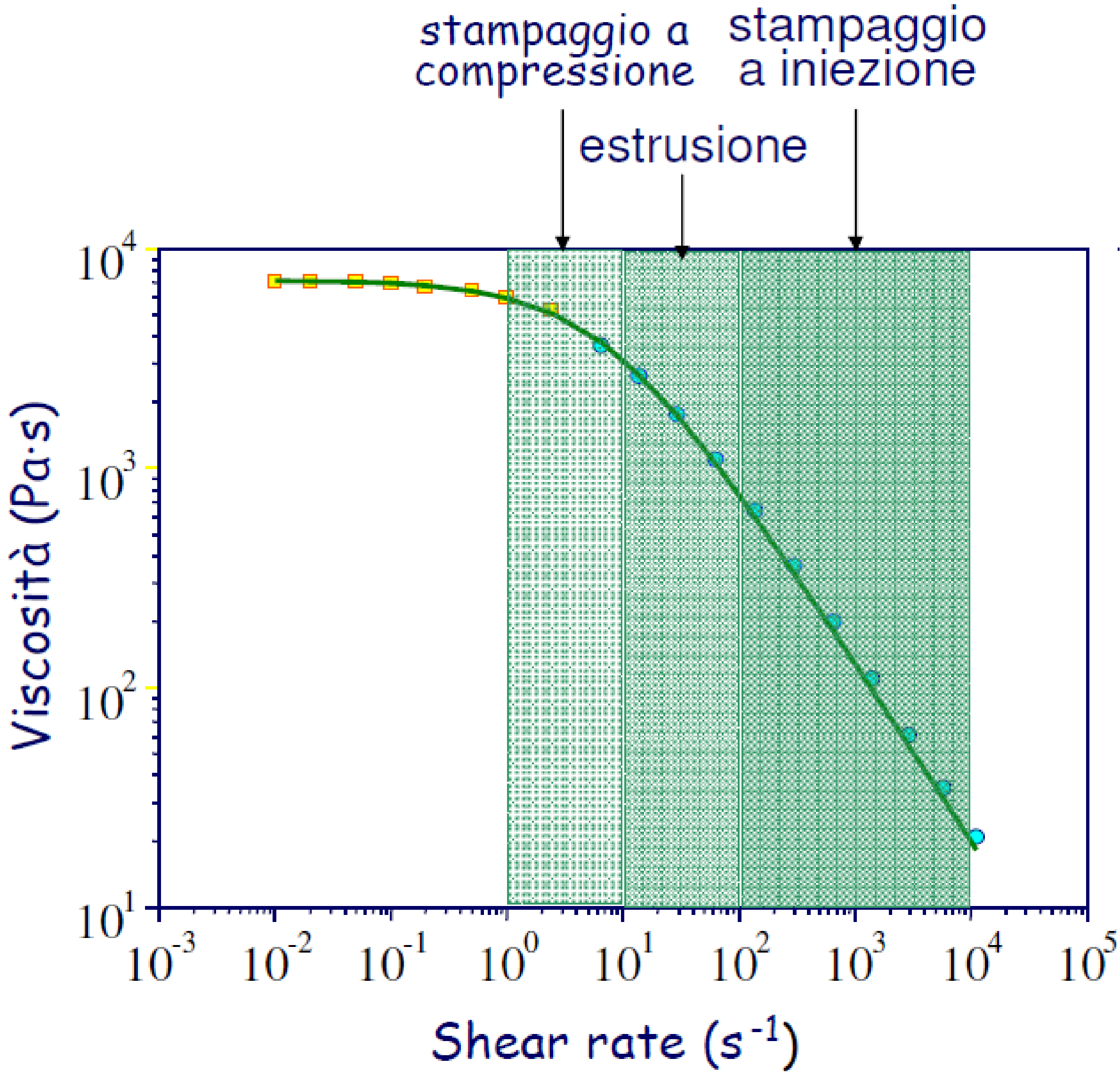


equazione di Cross

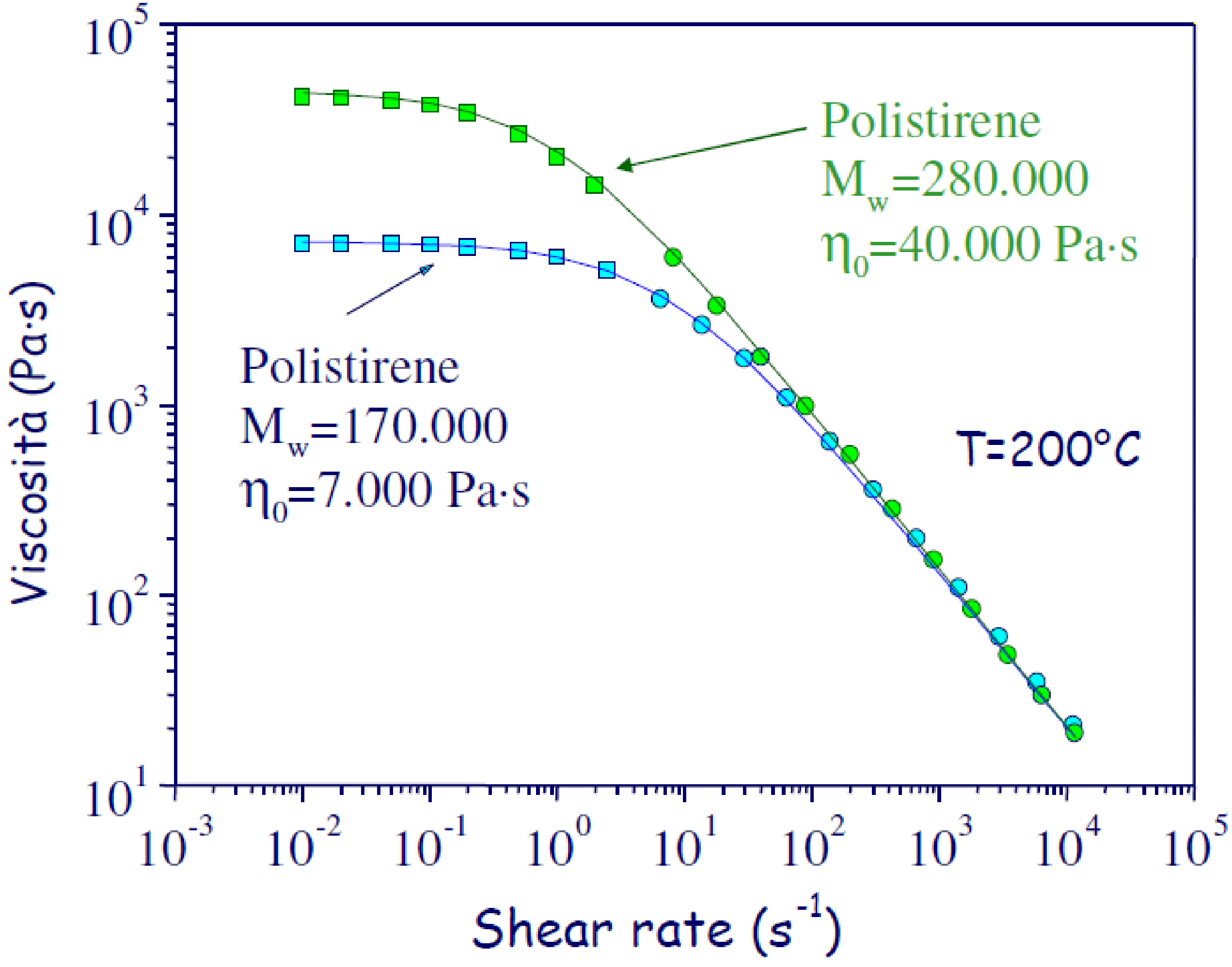
$$\eta = \frac{\eta_0}{1+(\lambda\dot{\gamma})^n}$$

$$(\eta_\infty << \eta_0)$$

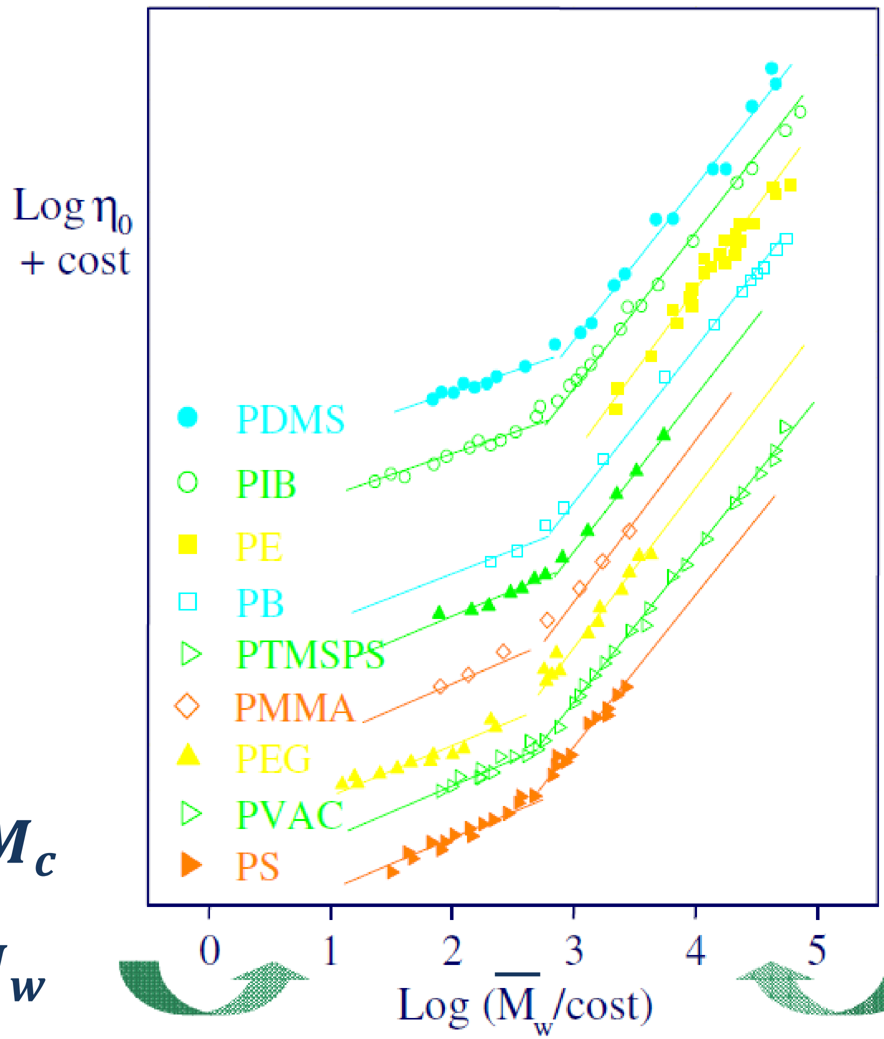
Reologia dei polimeri: viscosità e condizioni di processo



Reologia dei polimeri: effetto del peso molecolare



Reologia dei polimeri: effetto del peso molecolare
peso molecolare critico



se $\bar{M}_w < M_c$

$\eta_0 \propto \bar{M}_w$

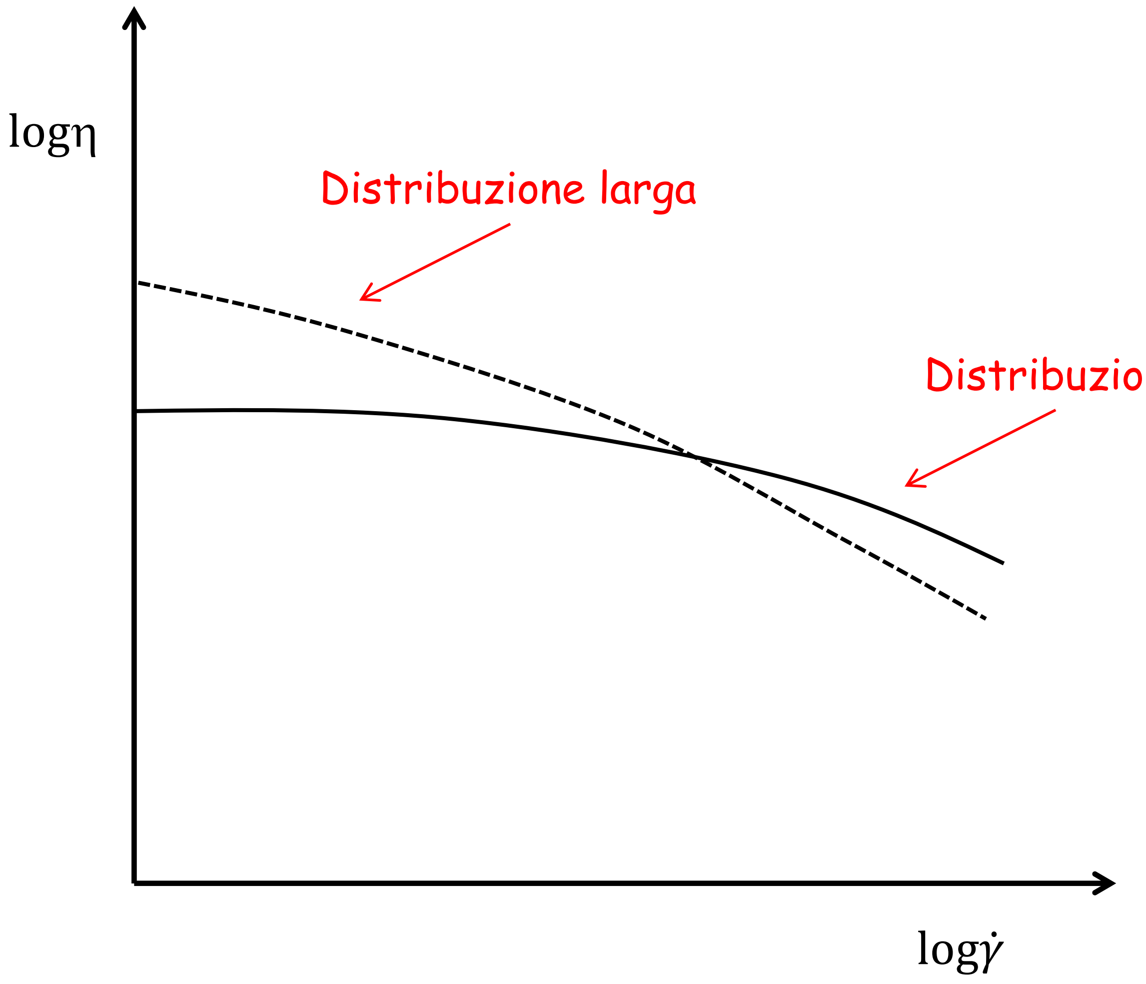
se $\bar{M}_w > M_c$

$\eta_0 \propto \bar{M}_w^{3.4}$

Reologia dei polimeri: effetto del peso molecolare
peso molecolare critico

	M_c
Polietilene	3800
Polibutadiene	5600
Poliisobutilene	17000
Polivinilacetato	22500
Polimetilmetacrilato	27500
Polidimetilsilossano	29000
Polistirene	36000

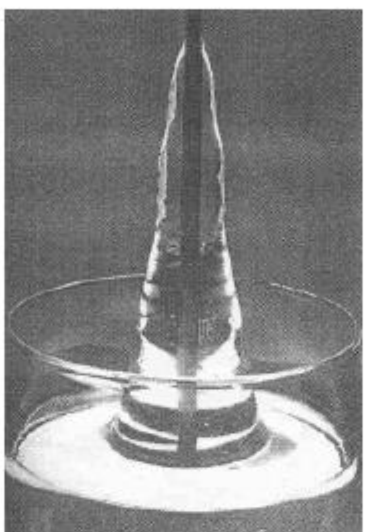
Reologia dei polimeri:
effetto della distribuzione del peso molecolare



Reologia dei polimeri: effetto degli sforzi normali

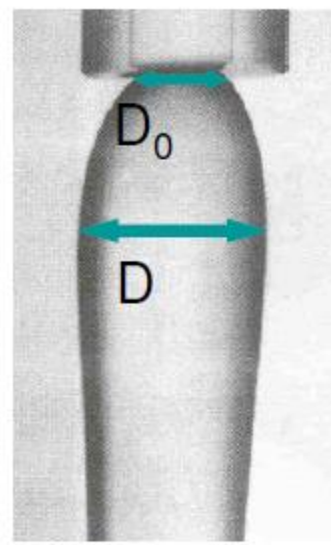
Gli sforzi normali sono legati alle componenti elastiche del fuso

rod climbing



Effetto Weissemberg

die swell



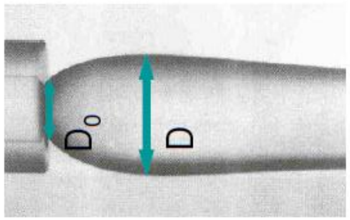
$$B = \frac{D}{D_0}$$

Rigonfiamento dell'estruso

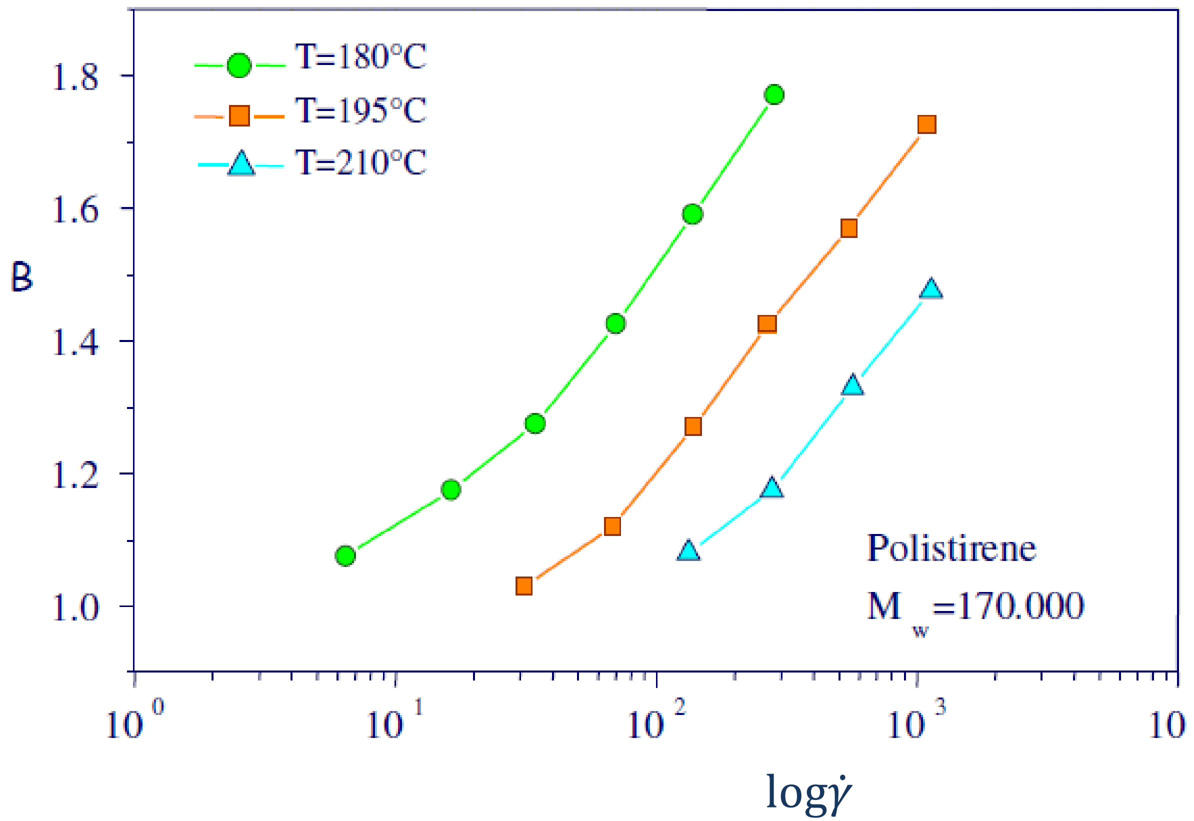
Reologia dei polimeri: effetto degli sforzi normali

Die swell (rigonfiamento dell'estruso) nel Polistirene

B diminuisce all'aumentare di T...



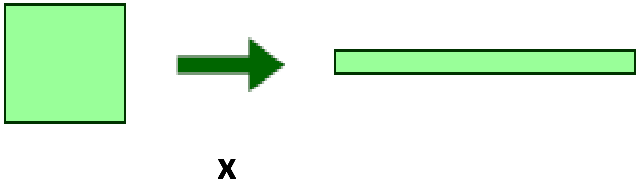
$$B = \frac{D}{D_0}$$



... ma anche all'aumentare di L/d*

* L lunghezza e d diametro dell'estrusore

Flussi di elongazionali

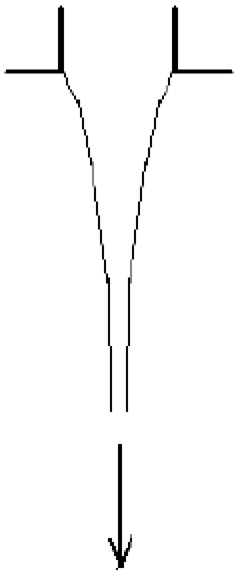


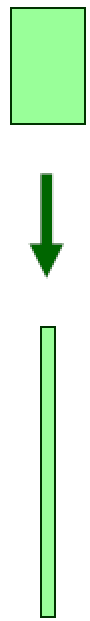
- lo sforzo è applicato ortogonalmente alla superficie e la velocità di deformazione è parallela al flusso
- i flussi elongazionali si realizzano tipicamente in assenza di pareti solide, e cioè per deformazione della massa liquida in aria o altro ambiente gassoso (oppure anche in un altro liquido immiscibile)

Esempi: processi di filatura e filmatura

Flussi di elongazionali: filatura

Flusso elongazionale uniassiale



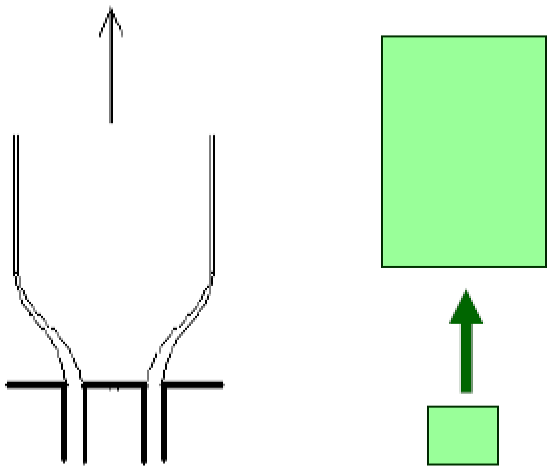


Ogni elemento fluido si allunga
nella direzione del moto e si restringe
nelle direzioni trasversali,
conservando il volume

La deformazione è simmetrica rispetto
all'asse verticale

Flussi di elongazionali: filmatura in bolla

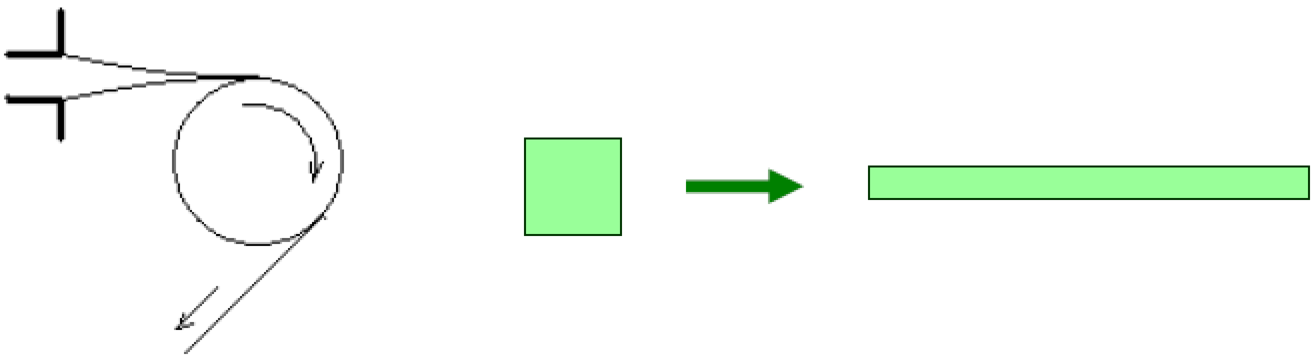
Flusso elongazionale biassiale



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

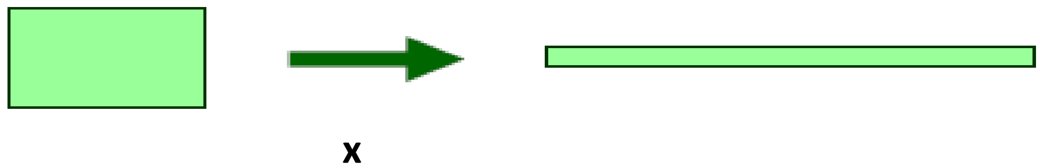
Flussi di elongazionali: filmatura cast

Flusso elongazionale piano



Un elemento fluido si allunga nella direzione di stiro e si contrae nella direzione dello spessore del film, la dimensione non cambia parallelamente all'asse del rullo

Flussi di elongazionali: flusso elongazionale uniassiale
Viscosità elongazionale



$$\frac{du_x}{dx} = \dot{\Gamma}$$

La viscosità elongazionale è definita come:

$$\eta_E = \frac{\sigma_{11}}{\dot{\Gamma}}$$

dove σ_{11} è lo sforzo normale applicato e $\dot{\Gamma}$ è il gradiente di velocità elongazionale

Per un fluido newtoniano è costante, viene chiamata viscosità troutoniana ed è 3 volte quella newtoniana: $\eta_E = 3\eta$