

## ÉÎ‡, ‡ 4

---

### ëí èì äí ì êééÅêÄáéÇÄç àö Ç Ñàèèöêëç õï èàëíöáÄï

Исследование закономерностей и механизма процессов образования и деформирования структурированных систем является предметом новой области знания — физико-химической механики, развиваемой трудами П.А. Ребиндера и его школы. Значительные успехи в исследовании явления структурообразования дисперсных систем достигнуты отечественными учеными — А.В. Думанским, Б.В. Дерягиным, М.П. Воларовичем, Ф.Д. Овчаренко, К.Ф. Жигачем, Н.В. Михайловым, Р.И. Шищенко, Г.В. Куколевым, Н.Н. Круглицким и др.

Способность буровых и тампонажных растворов к структурообразованию — важнейший фактор эффективного осуществления процесса бурения. В связи с этим одной из центральных проблем физикохимии этих дисперсных систем является проблема управления структурно-механическими свойствами.

Дисперсные системы обладают определенными механическими свойствами — вязкостью, пластичностью, эластичностью, упругостью и прочностью, которые определяют способность этих тел сопротивляться деформациям и разрушению под действием внешних сил. Поскольку механические свойства дисперсных систем обуславливаются особенностями внутренней структуры, их называют структурно-механическими свойствами.

Термин *структура* имеет довольно общее значение. В соответствии со взглядами П.А. Ребиндера, под структурой тела следует понимать следующее: 1) строение кристаллической решетки монокристалла; 2) дисперсную структуру поликристаллического твердого тела, представляющего собой сросток отдельных более или менее беспорядочно расположенных кристалликов различных размеров; 3) пространственные сетки, характерные для твердых тел и образуемые молекулярным сцеплением атомов, ионов, молекул коллоидных и дис-

персных частиц. В понятие структуры твердого тела входит также распределение в нем дефектов, значительно влияющих на его механические свойства.

В связи с этим структура поликристаллического твердого тела (например, цементного камня) должна характеризоваться строением кристаллической решетки каждого зерна — монокристалла (кристаллохимическая структура), размерами зерен, картиной распределения кристалликов по размерам, условиями их взаиморасположения и срастания, а также открытой и закрытой пористостью тела. В кристаллических телах структура может представлять собой правильную пространственную решетку. Коагуляционным структурам, которые свойственны буровым растворам, гелям, студням или стеклообразным телам, присуще более беспорядочное строение каркаса.

В зависимости от внутреннего строения тела могут обладать комплексом механических свойств, промежуточных между свойствами твердого тела и жидкости.

Дисперсные системы, в том числе и с жидкой дисперсионной средой, разделяют на свободнодисперсные (золи) и связнодисперсные (гели), резкого перехода между которыми нет.

В свободнодисперсных системах в отличие от связнодисперсных частицы дисперсной фазы не взаимодействуют друг с другом и не способны создавать какую-либо пространственную сетку. Для связнодисперсных систем характерно наличие внутренней структуры (например, в случае водных дисперсий глин и цементов). Концентрация твердой фазы в системе, конфигурация частиц и их поверхностные свойства оказывают существенное влияние на эти системы. Обычно для связнодисперсных систем характерна достаточно высокая концентрация, обеспечивающая возникновение непрерывной внутренней сетки из частиц, связанных молекулярными силами.

Чем больше форма частиц полидисперсной системы приближается к шарообразной и чем меньше проявляются силы сцепления благодаря наличию защитных оболочек, тем выше критическая концентрация системы, при которой возникает пространственная структура. В то же время пространственная структура может возникнуть и при очень малой концентрации, если частицы обладают мозаичным строением поверхности и достаточно анизодиаметричны, т.е. имеют форму палочек или пластинок. Неоднородность строения поверхности обеспечивает определенную избирательность при взаимо-

действии частиц, а их конфигурация — возможность при минимальном содержании создать завершённую, т.е. пронизывающую весь объём структурную сетку. Глинистые частицы благодаря своему строению могут обеспечивать заметную структуру при незначительной их концентрации в растворе. Так, 0,01 % бентонита в воде даёт возможность получить связнодисперсную систему.

Согласно теории, развитой П.А. Ребиндером и его школой, твёрдые тела с различными структурно-механическими свойствами могут возникать в первоначальной жидкой среде двумя путями.

1. Путём кристаллизационного или конденсационного структурообразования — образования пространственных структур срастанием множества мелких кристалликов, возникающих из жидкой среды, т.е. из переохлаждённой жидкости или перенасыщенного раствора, либо путём развития сетки химических связей.

Для таких конденсационно-кристаллизационных структур характерна высокая прочность, которая возрастает с уменьшением пористости и размеров частиц. При твердении в них возникают внутренние напряжения, которые релаксируют медленно из-за отсутствия заметной подвижности частиц.

Контакты между элементами конденсационно-кристаллизационных структур возникают в результате образования прочных химических связей, а также при сращивании кристалликов, возникающих в процессе выкристаллизации. Для подобных структур характерны упругохрупкие свойства. Разрушение связей между частицами таких систем происходит необратимо. В бурении скважин часто применяют материалы, имеющие конденсационно-кристаллизационные структуры, например, цементные растворы. Из раздробленного цементного камня после определённой степени гидратации цемента невозможно вновь получить прочный монолит.

2. Путём образования коагуляционных структур, возникновение которых не связано с образованием новой фазы, т.е. с нарушением метастабильных состояний. Такие структуры, являющиеся как бы равновесными, возникают вследствие коагуляционного сцепления частиц дисперсной фазы через тонкие остаточные прослойки вытесняемой при сцеплении жидкой дисперсионной среды, играющей роль гидродинамической смазки.

Структуры таких дисперсных систем можно разделить на возникающие в суспензиях и эмульсиях и возникающие в

коллоидных, малоконцентрированных системах. Первые обусловлены упругостью сольватных оболочек, которые препятствуют взаимодействию частиц и определяют стабильность системы. При достаточно утолщенных гидратных оболочках частицы почти не взаимодействуют (дефлокуляция), и механическая прочность структуры в этом случае мала. Структуры второго типа могут возникать в том случае, когда частицам свойственна большая анизодиаметричность формы (например, при достаточно большом количестве глинистых частиц в единице объема). Частицы твердой фазы, взвешенные в жидкой среде, взаимодействуют ван-дер-ваальсовыми молекулярными силами сцепления по наиболее лиофобным участкам поверхности наименее защищенными сольватными оболочками. Если эти лиофобные участки занимают значительную долю поверхности частиц, то в результате коагуляции возникают сравнительно компактные агрегаты — хлопья, содержащие довольно много твердой фазы по объему (компактная коагуляция). Если лиофобные участки сосредоточены только в отдельных местах, например, по концам и ребрам вытянутых палочкообразных или пластинчатых частиц, то сцепления по таким центрам коагуляции вызывают образование сплошного, но весьма рыхлого каркаса, называемого коагуляционной структурой.

Таким образом, возникновение коагуляционных структур неразрывно связано с явлением коагуляции, которая протекает в дисперсных системах в два этапа — гидрофильный и гидрофобный.

Связь коагуляционных процессов и возникновение пространственных структур целесообразно проследить на суспензии глинистых частиц. При гидрофильной коагуляции концентрация электролита мала, катионы скапливаются на концах и ребрах глинистых частиц и таким образом гидрофобизируют их. Большая часть поверхности остается гидрофильной. Лишенные электрической защиты глинистые частицы контактируют по наиболее активным центрам, образуя в системе пространственную решетку, которая придает ей свойства студня или твердого тела, обладающего прочностью, упругостью и другими подобными качествами.

Структурообразование в дисперсной системе происходит в течение определенного времени. В результате структурообразования система со свойствами псевдозоля приобретает характерные черты геля (лиогея). В состоянии покоя такие гели упрочняются, а попавшая в ячейки вода теряет свою подвижность. Однако перемешивание системы нарушает коагу-

ляционную структуру и возвращает системе свойства жидкости (золя). Это явление, подробно изученное Фрейндлихом, носит название тиксотропии. Восстановление таких коагуляционно-тиксотропных структур в покое обусловлено тем, что образующие их частички связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами через тонкие прослойки жидкой среды. Эти прослойки обеспечивают возможность восстановления контактов в результате благоприятных соударений в броуновском движении.

В результате неправильного выбора момента перемешивания в приборах типа консистометра могут возникнуть условия, когда разрушается каркас, в результате чего прочность камня получается заниженной. Это дает основания предполагать, что прочность цементного камня в заколонном пространстве также понижается, если процесс цементирования (по времени) захватывает кристаллизационный период формирования структуры. Такой случай может быть если сроки схватывания раствора меньше времени, необходимого для процесса цементирования скважины.

Процесс гидратации при перемешивании происходит более интенсивно и ускоренно, но конечная целостность и прочность камня зависят от того, в какой период твердения цементный раствор подвергается перемешиванию. Если перемешивание оканчивается во время индукционного периода, то оно может способствовать ускорению процессов гидролиза и гидратации цемента.

Постоянное длительное перемешивание способствует разрушению структуры. Вследствие увеличения удельной поверхности цементных зерен в растворе усиливается способность перемешиваемой суспензии к структурообразованию, что приводит к упрочению структуры.

Существенное влияние на процесс твердения оказывают температура и давление. При этом прежде всего ускоряется гидратация, изменяется растворимость твердых веществ в жидкой фазе, что влияет на степень и механизм пересыщения. При более высоких температурах изменяется фазовый состав продуктов гидратации цементов, шлаков и других вяжущих материалов.

Повышение температуры интенсивно ускоряет сроки схватывания тампонажных растворов. На рис. 4.1 показана зависимость сроков схватывания от температуры.

Давление также влияет на процесс схватывания, но эффект ускорения схватывания от его действия значительно ниже (рис. 4.2). Повышение давления от атмосферного до

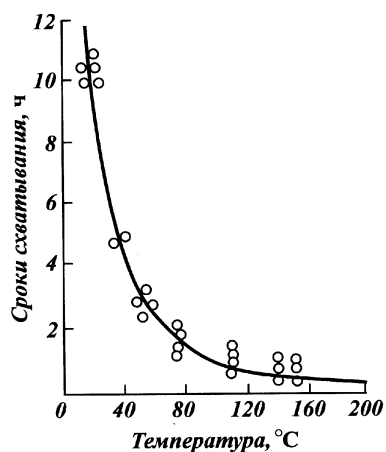


Рис. 4.1. Кривая влияния температуры на сроки схватывания цементных растворов

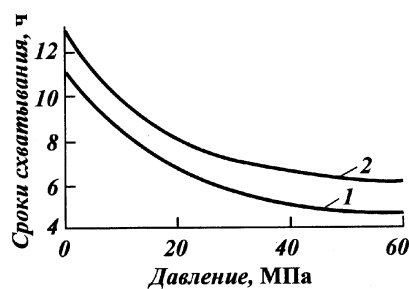


Рис. 4.2. Кривые влияния давления на сроки схватывания цементных растворов:  
1 — портландцементный раствор;  
2 — шлакоцементный раствор

50–70 МПа сокращает сроки схватывания портландцементного раствора на 30–50 %. Влияние давления на шлаковые растворы несколько меньше.

Повышение температуры и давления одновременно способствует большему сокращению сроков схватывания тампонажных растворов, чем каждый из указанных факторов.

Повышение водоцементного отношения способствует удлинению сроков схватывания всех применяемых тампонажных растворов, однако отчетливое влияние его прослеживается при температурах не выше 75 °C (рис. 4.3). При более высоких температурах повышение водоцементного отношения не оказывает влияния на сроки схватывания.

Чем выше тонкость помола цемента, тем быстрее при прочих равных условиях наступают сроки схватывания раствора. Однако для сохранения первоначальной подвижности тампонажного раствора с увеличением удельной поверхности цементного порошка необходимо повышать количество воды для затворения, что несколько снижает ускоряющий эффект. При температуре 100 °C тонкость помола портландцемента на сроки схватывания не влияет, так как практически все растворы, изготовленные из портландцементов, в этих условиях схватываются за 20–40 мин.

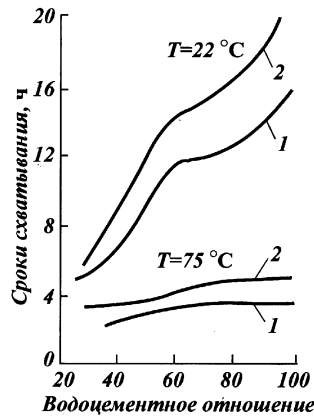


Рис. 4.3. Кривые влияния водоцементного отношения на сроки схватывания цементных растворов: 1 – начало схватывания; 2 – конец схватывания

Существенное влияние на сроки схватывания оказывают перемешивание раствора и его интенсивность. Если перемешивание производилось в течение времени, меньшего, чем время наступления коагуляционного структурообразования (примерно в течение сроков схватывания), то раствор быстро схватывается с последующим интенсивным увеличением ранней прочности. Если перемешивание захватывает процесс образования каркаса цементного камня при достаточной интенсивности и полноте перемешивания, то структура разбивается, дезинтегрирует и масса имеет зернистое строение.

Активность шлаковых растворов возрастает с повышением температуры и давления. Однако большинство основных гранулированных свежемолотых шлаков при затворении водой схватываются даже при комнатных условиях. При температуре 75 °C начало их схватывания составляет 1,5–3,0 ч, что позволяет рекомендовать их к применению в скважинах с повышенной температурой.

### § 1. Ñõî ééàÑñàü Ñàèèöèèçõï èàèíöà

Деформация любых тел определяется особенностью их внутреннего строения, а также величиной и характером деформирующих сил.

Законы течения и деформации тела являются предметом изучения реологии — особого раздела физико-химической механики. В реологии тесно переплетены идеи и методы гидромеханики и теории упругости. Цель реологии — составить

такую систему уравнений, связывающую напряжения, деформации и скорости деформаций, которые были бы применимы для любых тел. В настоящее время рассмотрены только частные случаи деформации реальных тел.

Любое тело изменяется, деформируется под действием внешних сил. Отношение силы  $F$  к площади  $S$  ее действия называют напряжением:

$$p = F/S.$$

Напряжение в какой-либо точке данного сечения можно разложить на нормальное  $\sigma$  или  $p_n$  (по нормали к сечению) и касательное  $\tau$  или  $p_t$  (по касательной к сечению). Внешним силам противодействуют внутренние силы, которые определяются суммарным действием сил отталкивания и сцепления между отдельными элементами тела.

Деформацией называют смещение частиц тела относительно друг друга. Различные деформации можно разделить на деформации растяжения, сжатия, сдвига, изгиба и кручения. Изменение формы тела под действием внешних сил характеризуется величиной относительной деформации:

$$\varepsilon = \Delta L/L.$$

В случае растяжения или сжатия  $L$  обозначает первоначальную длину тела, а  $\Delta L$  — изменение этой длины. При сдвиге, для которого характерно параллельное смещение всех слоев тела друг относительно друга,  $\Delta L$  определяет смещение какого-либо слоя, а  $L$  — его расстояние от неподвижного слоя.

Если деформация тела исчезает при устранении внешних сил, то тело и деформация называются упругими. Под действием всестороннего равномерного давления любые тела можно рассматривать как идеально упругие.

Если тело после снятия нагрузки не принимает своей первоначальной формы, то это свидетельствует о том, что наряду с упругой деформацией существует и пластическая деформация. Тело называется пластическим, если оно способно без разрушения переносить значительные пластические деформации, намного большие по сравнению с упругими деформациями.

Идеальная пластичность (абсолютная податливость к изменению формы) свойственна идеальным жидкостям, т.е. они начинают течь под действием минимальной касательной силы. Для истинных жидкостей справедлива формула Ньютона

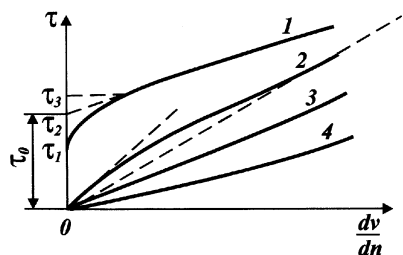


Рис. 4.4. Основные типы реологических кривых

$$\tau = \mu dv/dn,$$

где  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости;  $dv/dn$  — градиент скорости по нормали.

Графически уравнение представляет прямую, проходящую через начало координат с угловым коэффициентом, равным  $\mu$  (рис. 4.4, кривая 3).

Изучение реальных тел показало, что лишь немногие из них удовлетворяют уравнению Ньютона. Поведение любого тела под воздействием внешних сил определяется его внутренней структурой, величиной и скоростью прикладываемых напряжений. Уравнения состояния в реологии связывают кинематическую величину (деформацию) с динамической величиной (напряжением) при помощи параметров, которые являются характеристиками вещества.

Согласно теории Максвелла о периоде релаксации, не существует принципиальных различий между механическими свойствами жидкостей и упругих тел. Под релаксацией понимают самопроизвольное "рассасывание" упругих напряжений при постоянной деформации. Природа этого явления обусловлена непрерывным хаотическим тепловым движением частиц тела, в результате которого рассеивается (переходит в тепло) запасенная при деформировании упругая энергия. Период релаксации определяет время, необходимое для уменьшения упругих напряжений в  $\hat{A}$  раз ( $\hat{A}$  — основание натуральных логарифмов). Исходя из этой теории, все реальные тела можно расположить в ряд между упруготвердыми и маловязкими жидкостями.

Отношение времени действия силы к периоду релаксации определяет поведение данного тела, как твердого, так и жидкого. При этом любая жидкость может рассматриваться как упругое тело, если время действия силы (время наблюдения) намного меньше периода релаксации. Напротив, твердое тело обнаруживает течение, если время действия силы больше периода релаксации.

Введение дисперсной фазы в ньютоновскую жидкость до определенной величины объемного заполнения увеличивает вязкость, не нарушая линейной зависимости между  $\tau$  и  $dv/dn$ . А. Эйнштейн, разработав теорию вязкости суспензий на примере раствора сахара, нашел, что вязкость суспензии  $\mu'$  в зависимости от концентрации можно вычислить по формуле

$$\mu' = \mu(1 + \alpha\varphi),$$

где  $\alpha$  — постоянный коэффициент, зависящий от формы частиц;  $\varphi$  — отношение объема дисперсной фазы вместе с сольватными оболочками к объему дисперсионной среды.

Однако при достижении определенного объемного заполнения твердой фазы такая линейная зависимость нарушается, что воспринимается как аномалия вязкости, впервые замеченная Т. Гремом. Аномалия вязкости в ряде систем наблюдается уже при ничтожных концентрациях дисперсной фазы (например, при 0,0045 % пятиоксида ванадия или 0,01 % бентонита в воде). В зависимости от дисперсной фазы и ее концентрации такие системы, часто называемые пластичными, могут приближаться по своим свойствам к жидким или твердым телам.

Для определения аномальной вязкости  $\eta_a$  пластичных тел Ф.Н. Шведов предложил уравнение

$$\eta_a = E\lambda + \frac{\tau_1}{v},$$

где  $\tau_1$  — предельное напряжение сдвига;  $v$  — скорость деформации.

Это уравнение справедливо для систем, которые начинают течь тогда, когда внешние силы превышают предел текучести  $\tau_1$ , т.е. обладают свойствами как жидкости, так и твердого тела.

Независимо от Ф.Н. Шведова Е. Бингам, исследовав грубые суспензии глин и тонко растертых красок в воде при достаточно высоких скоростях сдвига, предложил следующее уравнение вязкопластичного течения:

$$\frac{dv}{dn} = \frac{1}{\eta_a} (\tau - \tau_2).$$

В этом случае деформация начинается после того, как общие касательные напряжения  $\tau$  достигают некоторого предельного значения  $\tau_2$ , называемого предельным динамическим напряжением сдвига.

Отклонения от предложенного закона течения при малых скоростях сдвига Бингам объясняет нелинейным характером распределения скоростей по сечению капилляра, а Букингам — пристенным скольжением. Дальнейшие исследования показали, что подобные объяснения не соответствуют действительности.

Оба уравнения одинаковы по смыслу с той разницей, что величина  $\tau_1$  является истинным пределом текучести, а величина  $\tau_2$  определяет предельное динамическое напряжение сдвига, получаемое экстраполяцией прямолинейной части реологической кривой (кривой консистенции) до оси напряжений (см. рис. 4.4, кривая 1). Гоувинк предложил третий предел текучести  $\tau_3$ , соответствующий минимальному напряжению сдвига, при котором функция  $\tau = f\left(\frac{dv}{dn}\right)$  становится линейной.

Многие современные авторы используют объединенное уравнение Шведова — Бингама

$$\tau = \tau_0 + \eta \left(\frac{dv}{dn}\right),$$

которое графически представляет собой прямую, отсекающую на оси напряжений отрезок, равный  $\tau_0$  — динамическому сопротивлению сдвига, а ее угловой коэффициент определяет постоянную пластическую вязкость  $\eta$ , не зависящую от градиента скорости. Это уравнение для различных случаев независимо друг от друга проинтегрировали многие исследователи.

Переменной характеристикой для пластичных тел является эффективная вязкость  $\eta_{эф}$ , определяемая как вязкость некоторой истинной жидкости. Если в уравнении Шведова — Бингама разделить обе части на  $dv/dn$ , то получим

$$\eta_{эф} = \frac{\tau}{dv/dn} = \frac{\tau_0}{dv/dn} + \eta.$$

При  $\tau_0 = 0$  имеем  $\eta_{эф} = \eta = \mu$  (или  $\mu'$ ).

Для ряда тел с аномальной вязкостью трудно найти предел текучести. Такие тела некоторые авторы называют псевдопластичными (рис. 4.4, кривая 2), так как в определенном интервале напряжений они подчиняются уравнению Шведова — Бингама и характеризуются двумя областями, в которых эффективная вязкость  $\eta_{эф.min}$  и  $\eta_{эф.max}$  постоянна, причем в области минимальных значений эффективной вязкости может

наблюдаться ньютоновская вязкость. В интервале от  $\eta_{\text{эф. min}}$  до  $\eta_{\text{эф. max}}$  система течет с постоянной пластической вязкостью  $\eta$ . Рейнер предложил оценивать величину аномалии вязкости псевдопластичных тел отношением  $\eta_{\text{эф. max}}/\eta_{\text{эф. min}}$ .

К телам, у которых отсутствует предел текучести, относятся и дилатантная жидкость (рис. 4.4, кривая 4). Эффективная вязкость этой жидкости с повышением градиента скорости увеличивается. Особенности поведения дилатантных жидкостей, по мнению Рейнольдса, объясняются тем, что если в покое и при медленном течении минимального объема жидкой фазы достаточно для заполнения пустот между частицами и уменьшения трения, то при больших скоростях сдвига плотная упаковка частиц нарушается и имеющейся жидкости становится недостаточно для смазки трущихся поверхностей.

Рассмотренные выше жидкости, отличающиеся от ньютоновских более сложной зависимостью функции  $\tau = f\left(\frac{dv}{dn}\right)$ ,

принято относить к первому из трех классов разнообразных неньютоновских жидкостей. Этот класс включает жидкости, свойства которых не зависят от времени или продолжительности действия напряжения сдвига. К ним относятся: а) бингамовские пластичные жидкости (суспензии пород); б) псевдопластичные жидкости (растворы полимеров); в) дилатантные жидкости (густая водная суспензия крахмала).

Второй, более сложный, класс неньютоновских систем включает жидкости, свойства которых зависят от продолжительности действия напряжения сдвига. К ним относятся: а) тиксотропные жидкости (большинство буровых промывочных растворов); б) реопектические жидкости (золи окиси ванадия и суспензия гипса в воде), для которых характерно постоянное структурообразование при сдвиге.

Тиксотропные жидкости обладают структурой, разрушение которой является функцией времени (рис. 4.5). При разрушении структуры с постоянной скоростью сдвига напряжение сдвига уменьшается. Если не препятствуют внешние силы, то тиксотропная структура восстанавливается самопроизвольно, т.е. форма кривой течения зависит от времени выдержки системы при каждом значении скорости сдвига. Наибольший интерес представляют кривые течения, полученные при условии достижения равновесной степени разрушения при каждой скорости сдвига.

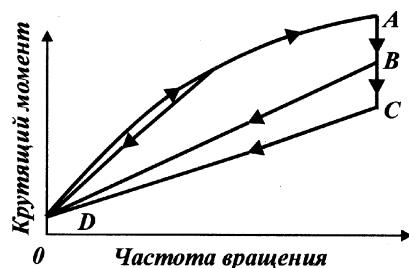


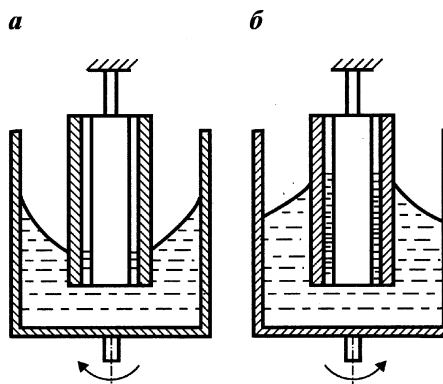
Рис. 4.5. Реологические кривые тиксотропного тела

Г. Грин и Р. Уэлтман, исследовав различные суспензии, нашли, что площадь  $DABC$  (петля гистерезиса) является показателем степени тиксотропии деформируемой системы. Согласно их данным, восходящая ветвь всегда криволинейна, в то время как нисходящая прямолинейна независимо от того, из какой точки восходящей кривой она берет начало. Однако дальнейшие исследования показали, что криволинейность свойственна в общем случае обеим ветвям. Если скорость сдвига сохраняется постоянной, то напряжение сдвига уменьшается, например, от точки  $A$  до точки  $C$ . Уменьшение затем скорости сдвига вызывает уменьшение напряжения сдвига по прямой  $CD$ . Возможны и промежуточные линии, например,  $BD$ . Нисходящую ветвь таких жидкостей при условии ее прямолинейности можно описать уравнением Бингама.

К третьему классу относятся жидкости, которые можно характеризовать некоторыми свойствами твердого тела. Это — вязкоупругие жидкости (смолы, раствор КМЦ), обладающие способностью к упругому восстановлению формы после деформации, которая происходит во время течения. При течении таких жидкостей кроме обычных тангенциальных напряжений возникают перпендикулярные к направлению потока напряжения, вызывающие, например, эффект Вейссенберга. Эти напряжения "стягивают" такую систему к центру и вверх, в результате чего жидкость, преодолевая центробежные силы и силы тяжести, поднимается по стержню (цилиндру), вращающемуся в ней. На рис. 4.6 показано различие свободной поверхности для истинной жидкости ( $a$ ) и структурированной системы ( $b$ ) как в каналах неподвижного цилиндра, так и в зазоре ротационного вискозиметра.

Таким образом, промывочная жидкость, обладающая тиксотропией и проявляющая в ряде случаев эффект Вейссенберга, только в первом приближении может быть отнесена к телу Бингама. Уравнением Бингама иногда оказывается целесообразно описать лишь участок реологической кривой.

Рис. 4.6. Нормальное напряжение в жидкости (эффект Вейссенберга)



Один из основных вопросов реологии вязкопластичных тел — определение функции  $\tau(\epsilon')$  или зависимости эффективной вязкости от напряжения  $\tau$ . Различными исследователями предпринимались многочисленные попытки установить реологическую функцию в общем виде и для отдельных типов материалов. Однако до настоящего времени не достигнуто удовлетворительных результатов.

М. Рейнер предложил величину текучести  $\varphi = 1/\eta_{эф}$  выразить в виде степенного ряда:

$$\varphi = \varphi_0 + \sum_{i=1}^n a_i \tau^i; \quad \varphi = (\varphi_0 + a_0)|_{\tau=0},$$

где  $a_0$  — подвижность покоя.

Учитывая требуемую на практике точность, можно ограничиться двумя или тремя членами этого ряда.

Коренной недостаток такого представления функции — отсутствие определенного физического смысла у коэффициентов ряда. Это затрудняет анализ и прогнозирование свойств системы.

Другим способом описания реологических кривых является зависимость вида

$$\epsilon = k\tau^n \text{ или } \varphi = k\tau^{n-1},$$

где  $k$  и  $n$  — постоянные числа для данного материала.

Эта зависимость, как и степенный ряд, не является физическим законом. Так как размерность величины  $\tau$  постоянна, то при переходе от одного материала к другому показатель  $n$ , а следовательно, и размерность  $\varphi$  (или  $\epsilon$ ) меняются, т.е. сколько материалов, столько и законов течения.

Из этого уравнения следует, что при  $\tau = 0$  имеем  $\varphi = 0$ , т.е. подвижность покоя равна нулю, что противоречит опыту. При  $\tau \rightarrow \infty$  имеем  $\varphi \rightarrow \infty$ , что также лишено смысла, т.е. степенная зависимость, как и уравнение Шведова или Бингама, описывает ограниченный участок реологической кривой.

Реологические кривые дисперсных систем могут включать в общем виде все указанные участки. В принципе можно использовать набор данных функций с указанием границ применимости каждой из них, например, начальный прямолинейный участок аппроксимировать уравнением Шведова, следующий криволинейный участок — степенной функцией, затем линейный участок — уравнением Бингама и, наконец, переход к области предельного разрушения структуры — полиномом  $n$ -й степени.

Однако при таком подходе нельзя надеяться установить четкую закономерность для границ между участками. На такой неопределенной основе весьма трудно синтезировать гидравлические закономерности течения дисперсных систем в различных устройствах. А отсутствие физического смысла ряда коэффициентов затрудняет проведение физико-химического анализа исследуемых систем.

Изучение законов деформации привело к созданию ряда теоретических реологических тел, которые моделируют механические свойства реальных тел с помощью пружин, ползунов и поршней. Сложные тела обычно представляют совокупностью ряда простых тел.

Упругое тело изображается пружиной, мгновенно изменяющей свою длину в зависимости от величины приложенного напряжения (рис. 4.7, а); вязкое тело моделируется невесомым поршнем с отверстиями,двигающимися в цилиндре с вязкой жидкостью (рис. 4.7, б). Ползуны (рис. 4.7, в) используют для описания жесткопластичного тела, которое начинает деформироваться тогда, когда внешние напряжения превышают критический предел текучести  $\tau_0$ . Параллельное соединение упругого и вязкого элементов позволяет получить модель упруговязкого тела, полное напряжение которого складывается из напряжения, соответствующего упругой деформации, и напряжения, вызванного вязким течением. Последовательное соединение этих элементов представляет собой известное тело Максвелла, скорость деформации которого описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dp}{dt} + \frac{p}{\mu},$$

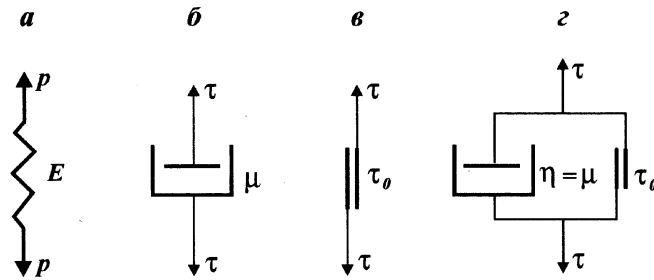


Рис. 4.7. Механические модельные тела

где  $d\varepsilon_1/dt$  — скорость упругой деформации;  $d\varepsilon_2/dt$  — скорость вязкой деформации;  $dp/dt$  — градиент давления.

При постоянной нагрузке такое тело непрерывно течет. Если тело Максвелла подвергается постоянной деформации  $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ , то начальное напряжение  $p_0$  в нем ослабляется по закону

$$p(t) = p_0 e^{-\frac{t}{\lambda}}.$$

Особенности течения глинистых растворов в первом приближении можно описать модельным вязкопластическим телом Шведова — Бингама, которое состоит из параллельно соединенных поршня и ползуна (рис. 4.7, г)<sup>1</sup>.

Деформационные и релаксационные процессы многих дисперсных систем с достаточной точностью можно проследить при помощи последовательно соединенных моделей Максвелла — Шведова и Кельвина.

Модель Максвелла — Шведова состоит из последовательно связанных пружины с модулем  $E_1$  и поршня, моделирующего наибольшую пластическую вязкость  $\eta_1$ . Поршень блокирован ползуном, моделирующим предел текучести  $p_{k1}$ . Модель Кельвина представлена параллельно соединенными упругими элементами с модулем  $E_2$  и поршнем, моделирующим вязкость упругого последствия  $\eta_2$ .

Относительная деформация модели Максвелла — Шведова и Кельвина, развивающаяся за время  $t$ , при  $p = \text{const}$  определяется уравнением

$$\varepsilon' = \frac{p}{E_1} + \frac{(p - p_{k1})}{\eta_1} + \frac{p}{E_2} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{E_2}{\eta_2} t \right) \right].$$

<sup>1</sup>В специальной литературе, посвященной модельным телам, различают тело Шведова и тело Бингама.

Согласно уравнению относительная суммарная деформация состоит из быстрой эластической  $\epsilon_0 = p/E$ , медленной эластической  $\epsilon_2 = p/E_2$  и пластической деформации

$$\epsilon_1 t = \frac{p - p_{k1}}{\eta_1} t.$$

Для характеристики упругопластично-вязких свойств таких систем достаточно следующих инвариантных констант:  $E_1, E_2, \eta_1, \eta_2, p_{k1}$ .

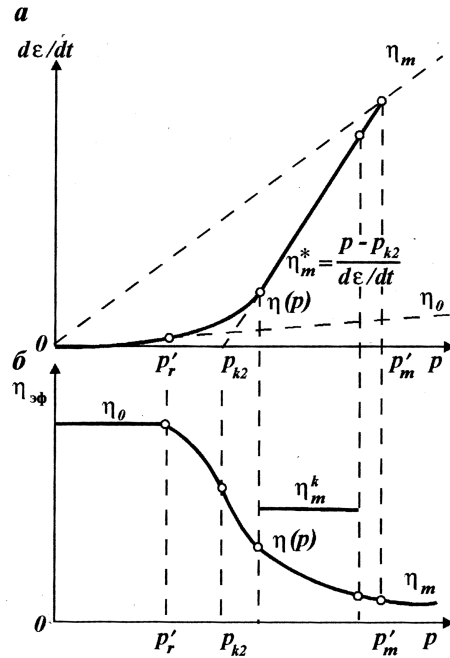
Метод моделей и в настоящее время имеет большое значение для исследования деформационных процессов, но ему свойственны некоторые недостатки: 1) невозможно вскрыть внутреннюю природу, строение реальных тел, объясняющих данный тип деформации при известных напряжениях; 2) отсутствуют количественные соотношения между реальными телами, свойства которых определяются сложным молекулярным взаимодействием и простыми механическими моделями; 3) развитие деформаций в системах с разрушающимися при этом структурами невозможно описать с помощью простых моделей, а создание более сложных моделей практически лишено смысла.

Исследования П.А. Ребиндера и его учеников показали, что более существенным признаком отличия жидкости от твердого тела является отсутствие или наличие пространственной сетки (скелета или структуры со свойственной ей прочностью). Вопрос о наличии пространственной структуры в данном теле решается с помощью измерения механических свойств, например, по картине деформаций сдвига под действием постоянного напряжения, постепенно увеличивающегося от опыта к опыту.

Основной характеристикой структурно-механических свойств дисперсных систем считается их эффективная вязкость. Характер зависимости эффективной вязкости и итогового периода релаксации от напряжения сдвига позволяет разделить все реальные тела на две основные группы без резкой границы между ними: жидко- и твердообразные системы.

В жидкообразных системах, реологическая кривая которых представлена на рис. 4.8, с увеличением напряжения сдвига эффективная вязкость постепенно уменьшается от области ее максимального постоянного значения до области минимального постоянного значения. При напряжениях, изменяющихся от очень малых величин до величины предела

Рис. 4.8. Характерные реологические кривые (а) и зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (б) для жидкообразных систем



прочности структуры  $p'_r$ , тело медленно течет с постоянной максимальной вязкостью  $\eta_0$ . В тех случаях, когда напряжения превышают величину  $p'_m$ , тело течет с постоянной минимальной вязкостью  $\eta_m$ , характерной для предельно разрушенной структуры.

Величина минимальной эффективной вязкости даже при максимальной степени разрушения структуры может быть значительно больше ньютоновской вязкости при той же степени объемного заполнения дисперсной фазы, рассчитанной без учета взаимодействия между ее частицами, так как решетка частично сохраняется при любой скорости сдвига.

В жидкообразных системах с увеличением  $p$  не обнаруживается скачкообразного изменения  $\eta_{эф}$ . Если на кривой течения имеется широкий прямолинейный участок, соответствующий наиболее крутому наклону к оси  $p$ , то для практических расчетов целесообразно использовать условный динамический предел текучести  $p_{k2}$  и наименьшую пластическую вязкость  $\eta_m^* = \frac{p - p_{k2}}{d\epsilon/dt}$  (по Бингаму), которая определяется котан-

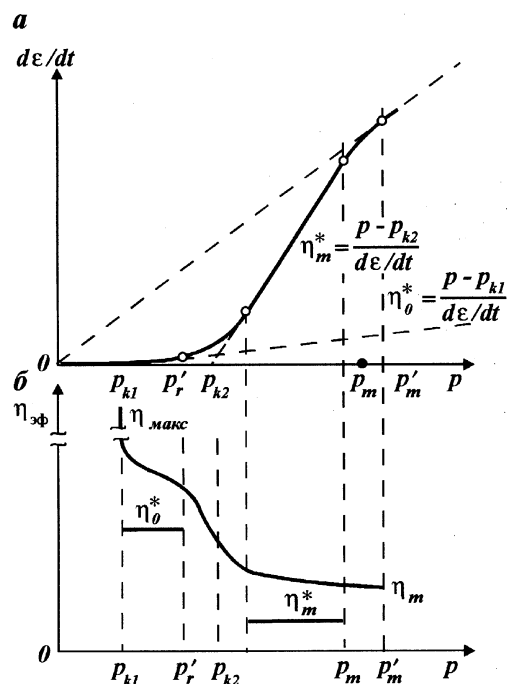


Рис. 4.9. Характерные реологические кривые (а) и зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (б) для твердообразных систем (истинно или условно пластичных тел)

генсом угла наклона к оси абсцисс ( $\operatorname{tg} \alpha = 1/\eta_m^*$ ). Течение с вязкостью  $\eta_0$  происходит с практически не разрушенной структурой, которой соответствуют модули  $E_1$ ,  $E_2$  и вязкость упругого последствия  $\eta_2$ . Реологические кривые, соответствующие жидкообразным системам, были экспериментально получены Б.В. Веденевым и Н.В. Михайловым.

Для твердообразных систем характерно резкое падение эффективной вязкости (рис. 4.9), позволяющее определить предел текучести системы  $p_{k1}$ . Твердообразные системы можно разделить на истинно пластичные, наибольшая вязкость которых практически бесконечна, и условно пластичные, для которых наибольшую вязкость можно измерить. Таким образом, твердообразные системы отличаются от жидкообразных наличием ярко выраженного истинного или условного нижнего предела текучести.

Истинный предел текучести совпадает с пределом упругости системы и является тем минимальным напряжением сдвига, при котором еще не обнаруживается течения. Условный предел текучести определяется таким касательным напряжением, при котором еще наблюдается течение типа ползучести с практически не разрушенной структурой. Выше него происходит лавинообразное разрушение структуры, что вызывает уменьшение эффективной вязкости на несколько порядков.

Буровые (глинистые) растворы относятся к условно-пластичным телам. Так, на примере 10 %-ной суспензии бентонитовой глины показано, что в области практически не разрушенной структуры такая суспензия течет с ньютоновской вязкостью, достигающей  $10^6$  Па·с, а при переходе через предел текучести значение вязкости уменьшается до  $10^{-2}$  Па·с.

Для практических расчетов течения вязкопластических тел целесообразно использовать значения пластической вязкости и динамического сопротивления сдвигу (по Шведову или Бингаму), если имеется достаточно широкий участок линейной зависимости касательных напряжений от градиента скорости.

Анализ семейства кривых кинетики развития деформации во времени при  $p = \text{const}$  в неразрушенных структурах и особенности реологической кривой течения в области разрушения позволяют для полной характеристики структурно-механических свойств реальных систем использовать следующие независимые константы.

1. Модули упругости (сдвига)  $E$ : а) модуль быстрой эластической деформации  $E_1 = p/(\epsilon_m \epsilon_0)$ , развивающейся после наложения напряжения сдвига  $p$  и исчезающей после разгрузки со скоростью звука; б) модуль медленной эластической деформации  $E_2 = p(\epsilon_m - \epsilon_0)$  или равновесный модуль  $E = p/\epsilon_m = E_1 E_2 / (E_1 + E_2)$ ;  $1/E = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$  и соответствующий

полному развитию высокоэластической деформации. Равновесный модуль  $E$  заменяет  $E_1$  и  $E_2$  в тех случаях, когда невозможно строгое разграничение во времени упругой и замедленно развивающейся, т.е. пластической деформации.

2. Вязкости  $\eta$  и соответствующие им периоды релаксации  $\theta_1 = \eta/E$ : а) наибольшая предельная ньютоновская вязкость, т.е. условно-постоянная вязкость практически не разрушенной структуры  $\eta_0$ ; б) наименьшая постоянная вязкость практически предельно разрушенной структуры  $\eta_m$  — переход-

ными между  $\eta_0$  и  $\eta_m$  являются значения эффективной, так называемой структурной переменной вязкости, убывающей с ростом напряжения (или градиента скорости)  $\eta_0 > \eta_{эф}(p) > \eta_m$ ; в) наибольшая пластическая вязкость (шведовская)  $\eta_0^* = (p - p_{k1}) / (d\varepsilon/dt)_{кон}$ ; г) наименьшая пластическая вязкость (бингамовская)  $\eta_m^* = (p - p_{k2}) / (d\varepsilon/dt)$ ; д) вязкость упругого последствия — развития эластической деформации  $\eta_2 = \frac{p}{d\varepsilon/dt_1 - d\varepsilon/dt_2}$ .

3. *Граничные напряжения  $p_i$* : а) условная граница практически не разрушенной структуры  $p'_r$  (граница условно-постоянной вязкости); б) условная граница практически предельно разрушенной структуры  $p'_m$ .

4. *Пределы текучести  $p_k$* : а) истинный предел текучести  $p_k$ , совпадающий с истинным пределом упругости (предел ползучести); б) условный статический предел текучести  $p_{k1}$ .

5. *Прочность структуры*: а) при упругохрупком или эластическом разрыве  $p'_r$ ; б) при пластично-вязком разрушении  $p$ .

Перечисленные константы, которые могут быть измерены в опыте, позволяют вычислить: максвелловы периоды релаксации  $\theta_1 = \eta_0/E$ , период упругого последствия (эластичности)  $\theta_2 = \eta_2/E_2$ , деформируемости  $1/E_1, 1/E_2, 1/E$ , текучести  $1/\eta$ , подвижности  $1/\eta^*$  и пластичности по Воларовичу  $p_{k1}/\eta_0^*$  или  $p_{k2}/\eta_m^*$ .

Эти характеристики позволяют достаточно полно описать структурно-механические свойства систем, обладающих качествами как идеально упругих тел, так и истинно вязких жидкостей. Эти характеристики широко применяются при исследовании упругопластичных твердых тел и структурированных жидкостей. Кроме того, приведенные константы позволяют проследить деформационные процессы в различных телах и выявить их закономерности.

В зависимости от условий деформирования различные ньютоновские жидкости могут проявлять различные свойства. В связи с этим каждый из методов оценки структурно-механических характеристик является ограниченным.

Следует отметить, что метод оценки структурно-механических характеристик дисперсных систем должен соответствовать условиям использования и деформирования на практике, так как только в этом случае выявленный комплекс

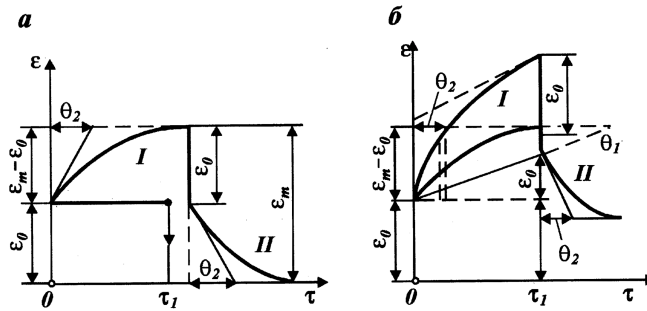


Рис. 4.10. Кинетика развития деформации для твердообразных систем:  
 $a - p < p_k$ ;  $b - p > p_k$ ;  $I$  - при нагрузке ( $p = \text{const}$ );  $II$  - при разгрузке ( $p = 0$ )

характеристик наиболее эффективно может быть использован для контроля и управления этими системами.

Исследование кинетики деформаций имеет большое значение для изучения структурно-механических свойств реальных тел. При исследовании дисперсных систем с неразрушенными структурами следует пользоваться методикой  $\varepsilon(t)$  при  $p = \text{const}$ .

На рис. 4.10 приведены два графика, отражающие в общем виде кинетику развития деформации  $\varepsilon$  твердообразных систем при нагрузке  $p = \text{const}$  и разгрузке  $p = 0$ .

В твердообразных системах развитие деформации во времени зависит от величины приложенного постоянного напряжения. При напряжениях сдвига меньших, чем предел прочности структурной сетки, эти тела с абсолютно жесткими частицами обнаруживают замедленную упругость, аналогичную высокоэластичности, которая обусловлена гибкостью макромолекул каучукоподобных веществ. Это явление связано с изменением взаимной ориентации анизодиаметричных частиц после приложения напряжения сдвига  $p < p_k$ . При этом различают быструю и медленную эластические деформации, которым соответствуют период истинной релаксации  $\theta_1$  и период релаксации упругого последствия  $\theta_2$ . Быстрая эластическая деформация связана с поворотом частиц под действием напряжения вокруг коагуляционных контактов, что ведет к уменьшению угла между ними, а медленная вызвана не только поворотом, но и скольжением контакта по поверхности одной из частиц.

В момент времени  $t_1$  возникает быстрая эластическая деформация  $\epsilon_0$ , которой соответствует условно-мгновенный модуль упругости  $E_1 = p/\epsilon_0$ . Затем развивается медленная эластическая деформация  $\epsilon_m - \epsilon_0$ . При снятии нагрузки ( $t_2$ ) вначале исчезает деформация  $\epsilon_0$ , а затем  $\epsilon_m - \epsilon_0$ . Следует отметить, что в термодинамическом смысле эта деформация необратима, так как упругое последствие (упругий гистерезис) сопровождается рассеиванием энергии.

Напряжения, превышающие  $p_{k1}$ , наряду с упругими деформациями вызывают деформацию течения  $\epsilon_3$  с переменной эффективной вязкостью.

Исследование водных суспензий бентонитовых глин позволило выявить три типа кривых напряжение сдвига — деформация, зависящих от характера структурообразования и разрушения структуры: 1) структурообразование с хрупким разрывом; 2) структурообразование с пластичным разрывом; 3) пластичное течение. Обработка суспензии позволяет изменять тип структурообразования.

Механизм развития деформаций твердообразного тела, соответствующий начальному участку реологической кривой, описываемой объединенной моделью Максвелла — Шведова и Кельвина, можно представить следующим образом.

Сдвиговая высокоэластичность коагуляционных структур совершенно жестких анизодиаметричных частиц (палочки, пластинки) дисперсной фазы в отличие от эластомеров с гибкими цепями молекул связана с взаимной ориентацией этих частиц в направлении сдвига. Каждому значению деформации сдвига соответствует определенная степень ориентации. В области практически неразрушенных структур различают два следующих деформационных процесса.

1. Развитие быстрой высокоэластичной деформации с периодом релаксации порядка  $10^{-2} - 10^{-3}$  с. Этот процесс связан с поворотом частиц вокруг коагуляционных контактов без скольжения, в результате чего уменьшается угол между осями частиц и повышается степень их ориентации.

2. Развитие медленной высокоэластической деформации с периодом  $10^{-2} - 10^{-3}$  с (до 1 ч), что обуславливается не только поворотом вокруг узлов контакта, но и перемещением этих контактов по поверхности одной из частиц в сторону сдвига.

Высокоэластические деформации коагуляционной структуры более чем в  $10^3$  раз превышают истинно упругие.

При разгрузке вначале исчезает быстрая, а потом и медленная высокоэластическая деформация. Это объясняется энтропийным характером соответствующих величин сдвига-

вых деформаций — самопроизвольным возрастанием энтропии, определяющим изотермическое уменьшение свободной энергии при обратной дезориентации частиц.

Теоретический расчет  $E_m$  согласуется с экспериментальными данными (для 10 %-ной суспензии бентонита).

Одновременно с развитием данных деформационных процессов происходит истинно вязкое течение (ползучесть) с периодом релаксации  $\theta_1 = \eta_0/E_m$  порядка часов с эффективной вязкостью  $\eta_0$  порядка  $10^2$  Па·с, которым вполне можно пренебречь при малых напряжениях сдвига за сравнительно короткие промежутки времени, достаточные для завершения даже медленной высокоэластической деформации.

Экспериментальные работы позволяют оценивать величины  $p_{k1}$  и  $\eta_1$  буровых (глинистых) растворов.

Изучение процессов развития рассмотренных деформаций позволяет наиболее глубоко исследовать механизм возникновения и характер дисперсных структур, так как любая физико-химическая обработка системы, изменяющая условия взаимодействия частиц в узлах и число контактов, проявляется в изменении развития деформационного процесса.

Исследованию физического смысла характеристик вязкопластичных дисперсных систем посвящены работы различных авторов. П.А. Ребиндер считает, что  $\tau_0$  и  $\eta$  — константы простейшей математической теории пластичности, позволяющей рассчитывать ряд случаев ламинарного потока. Они определяются физико-химическим состоянием системы.

Прочность в общем случае зависит от задаваемой скорости нагружения (или скорости деформации) и убывает (вследствие релаксации) с уменьшением этой скорости. Это явление удобно проследить при анализе кривых  $p(t)$  или  $p(\epsilon)$ , которые можно построить, используя метод  $\dot{\epsilon} = \text{const}$ . Этот метод наряду с методом  $p = \text{const}$  является одним из основных при исследовании свойств буровых растворов.

Для упругопластично-вязких материалов при очень низких скоростях деформации, когда скорость нарастания напряжения соизмерима со скоростью релаксации, эти кривые (рис. 4.11) отражают монотонный рост  $p$  с увеличением  $t$  или  $\epsilon$ . Начальная восходящая ветвь кривых плавно переходит в ветвь, параллельную  $t$  или  $\epsilon$  и соответствующую установившемуся режиму деформации при напряжении  $p_{уст}$ . Значение  $p_{уст}$  определяется скоростью релаксации и скоростью деформации. Для быстро релаксирующих веществ при низких скоростях деформации установившийся режим течения наступает быстро и при низких значениях  $p_{уст}$ . Вос-

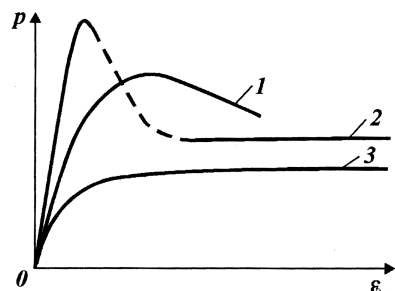


Рис. 4.11. Зависимость  $p$  от  $\epsilon$  при  $\dot{\epsilon} = \text{const}$ :  
 1 – пластическое разрушение; 2 – хрупкое разрушение; 3 – пластическое течение

ходящая ветвь кривых обращена вогнутой стороной к оси  $t$  (или  $\epsilon$ ).

При повышении скорости деформации монотонные кривые переходят в кривые с максимумом, причем в значительном интервале  $\dot{\epsilon}$  максимум достигается при одних и тех же значениях  $\dot{\epsilon}$ , и отвечающее максимуму напряжение остается постоянным. Вслед за максимумом кривые напряжения круто падают и переходят в ветви установившегося режима деформации.

Переход через максимум обусловлен, например, разрушением структурного каркаса глинистой суспензии и ориентацией частиц глины в направлении деформирования. Этот процесс изменения структуры дисперсной системы сопровождается более или менее резким снижением сопротивления деформированию. Переход через максимум напряжения, который принято называть пределом сдвиговой прочности, знаменует собой превращение глинистой дисперсии из твердобразного тела в жидкость, способную деформироваться неограниченно долго.

Понятие предела сдвиговой прочности соответствует понятию предельного напряжения сдвига. Однако предел сдвиговой прочности имеет более четкий физический смысл и определяется как особая точка на кривой  $p(\dot{\epsilon})$  или  $p(t)$ , тогда как предельное напряжение сдвига определяется по началу развития необратимых деформаций, что визуально трудно отметить с большой точностью.

В некотором интервале низких скоростей деформации пластичные системы, к которым относятся глинистые промышленные растворы, сохраняют постоянное значение предела сдвиговой прочности, не зависящее от скорости деформирования. Такое постоянное значение напряжения принято именовать пределом текучести  $p_m$ , поскольку только после до-

стижения  $p_m$  начинается течение, сопровождающееся разрушением структуры.

По-видимому, независимые от скорости сдвига показатели предельного статического напряжения сдвига для тиксотропных систем могут быть получены только случайно, когда изменение прочности структуры за счет тиксотропного упрочнения компенсируется релаксацией напряжения. Процесс разрушения структуры при переходе через предел сдвиговой прочности называется структурной релаксацией напряжения в отличие от истинной релаксации, обусловленной тепловым движением молекул и частиц суспензии. Начиная с некоторых значений  $\dot{\epsilon}$ , проявляется зависимость предела прочности от  $\dot{\epsilon}$ , которая усиливается с его ростом. В связи с существованием такой зависимости методика определения  $p_m$  для буровых растворов предусматривает частоту вращения наружного цилиндра прибора СНС-2 не выше 0,2 об/мин, при которой предел прочности практически остается постоянным и, следовательно, жесткость динамометра должна незначительно влиять на результаты измерения.

С увеличением  $\dot{\epsilon}$  в процесс принудительного разрушения структуры вовлекаются легко деформируемые податливые агрегаты частиц, которые до разрушения претерпевают большие деформации. Это приводит к отклонению начального восходящего участка кривой  $p(t)$  или  $p(\epsilon)$  от прямой линии в сторону больших деформаций с ростом  $\epsilon$ .

Следует отметить, что термин *разрушение структуры* в системе при переходе через предел прочности необходимо связывать не просто с разрушением, а с изменением структуры материала, в которое включается также ориентация анизодиаметричных частиц, десольватация, высвобождение жидкой среды, иммобилизованной внутри структурной сетки, и другие механизмы снижения сопротивления деформации. Нисходящая ветвь кривой  $p(\epsilon)$  отражает завершение указанного сложного процесса изменения структуры и переход на установившийся режим течения.

Время выхода на установившееся течение может изменяться в широких пределах и достигать нескольких часов в зависимости от природы материала и скорости деформирования. Для ускорения достижения установившихся режимов деформирования буровых растворов рекомендуется их предварительное деформирование при очень высоких скоростях. У высокоструктурированных глинистых суспензий после перехода через предел прочности и снижения напряжения сдвига вновь наблюдается его повышение, затем снова снижение

напряжения и т.д. Это явление имеет общее значение для тиксотропных пластичных систем. Выход на установившийся режим течения обеспечивается в этом случае применением очень жесткого динамометра. Снижение жесткости динамометра и скорости деформации вызывает возрастание амплитуды колебаний напряжения. Колебания напряжения могут быть устранены также предварительным деформированием при более высоких скоростях с доведением до установившегося течения.

Изменения структуры суспензии при переходе через предел прочности могут быть обратимыми (что свидетельствует о наличии тиксотропии) и необратимыми (при механодеструкции частиц твердой фазы). Обратимые и необратимые изменения структуры могут сочетаться. Расчленение их достигается повторным измерением реологических характеристик суспензии после завершения тиксотропного восстановления структуры.

У сильноконцентрированных суспензий анизодиаметричных частиц обратная дезориентация может не достигать полного развития, в результате чего система сохраняет в покое анизотропию в течение длительного времени (так называемая застывшая структура частично ориентированных частиц). Таким образом, для концентрированных суспензий необратимость связана также с ориентационным эффектом (наряду с механодеструкцией).

Анализ кривых  $p(t)$  и  $p(\epsilon)$  позволяет вычислить ряд параметров, необходимых для построения кривых течения исследуемых материалов.

Метод постоянной деформации ( $\epsilon = \text{const}$ ) используется для измерения самопроизвольного снижения напряжения после прекращения деформирования суспензии. На основании кривой  $p = p(t)$  при условии  $\epsilon = \text{const}$  определяется скорость релаксации напряжений, которая в общем случае является функцией времени и лишь в простейшем случае максвелловской жидкости — постоянной величиной.

Исследование зависимости напряжения  $p$  от скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  при установившихся режимах течения позволяет определять вязкостные свойства промывочных жидкостей и тампонажных растворов.

В общем случае кривая  $p = p(\dot{\epsilon})$  состоит из двух прямолинейных участков, соответствующих верхнему и нижнему режимам ньютоновского течения в области неразрушенных и предельно разрушенных структур, и расположенного между ними криволинейного участка (структурной ветки), описыва-

ющего ньютоновское поведение суспензии. Для буровых растворов структурная ветвь часто может заканчиваться прямолинейным участком, что позволяет использовать при характеристике этого участка реограммы уравнение Шведова — Бингама.

В координатах  $\dot{\epsilon} - p$  можно представить зависимость напряжения от скорости сдвига не только для установившихся режимов течения ( $\epsilon_{уст}$ ,  $p_{уст}$ ), но и для моментов начала течения ( $p_m - \dot{\epsilon}$ ), соответствующих переходу через предел прочности, и для всех промежуточных режимов неустановившегося течения (между  $p_m$  и  $p_{уст}$ ).

На основании кривой  $p = p(\dot{\epsilon})$ , соответствующей установившимся режимам течения, определяются следующие важнейшие реологические характеристики глинистой суспензии:  $p_{k1}$ ,  $\eta_1$ ,  $p_{k2}$ ,  $\eta_m^*$ .

Обобщенная реологическая характеристика вязкопластичных систем, к которым относятся глинистые суспензии, отличается от характеристики других аномальных жидкостей, не обладающих пластичностью, рядом существенных особенностей: 1) нижний ньютоновский режим течения наблюдается лишь при течении со сверхнизкими скоростями, когда напряжения не превышают предела текучести — нижнего предела прочности (явление ползучести); 2) аномалия вязкости может проявляться при напряжениях ниже предела текучести (но вблизи этого предела), когда разрушение структуры еще не совершается; 3) разрушение структуры после перехода через предел текучести может быть выражено очень резко, что приводит к быстрому и значительному падению эффективной вязкости (иногда на несколько десятичных порядков); 4) в некотором интервале напряжения сдвига на установившихся режимах течения не только отстают от роста  $\dot{\epsilon}$  (аномалия вязкости), но могут даже снижаться с ростом  $\dot{\epsilon}$  (явление сверханомалии); 5) возможен граничный случай между аномалией и сверханомалией, когда напряжение сдвига остается постоянным в определенном диапазоне значений  $\dot{\epsilon}$ .

При непрерывном изменении скорости деформации или напряжения сдвига, а также если их измерения осуществляются за короткие отрезки времени, структура суспензии не успевает достичь установившегося, равновесного состояния, что приводит к отклонению фактически построенной кривой течения ( $p - \dot{\epsilon}$ ) от равновесной кривой ( $p_{уст} - \epsilon_{уст}$ ), соответствующей установившимся режимам течения. Между восходящей и нисходящей ветвями кривой течения в области

структурного течения (т.е. течения с меняющейся от одного к другому структурой) образуется петля гистерезиса.

Петля гистерезиса образуется не только из-за недостатка времени пребывания суспензии при каждой данной скорости деформирования, но и также вследствие развития необратимых в условиях течения разрушений структуры. Чтобы выяснить причину образования петли гистерезиса в каждом конкретном случае, необходимо проведение повторных измерений после предоставления материалу длительного "отдыха" (покоя).

Явление тиксотропии во многом усложняет исследование прочностных характеристик дисперсных систем. Измеренные параметры при этом определяются временем пребывания системы в покое или длительностью ее деформирования при постоянной скорости сдвига или обоими этими факторами. Вместе с тем и анализ тиксотропных свойств дисперсных систем предполагает исследование кинетики изменения каких-либо структурно-механических характеристик во времени.

Изучению явления тиксотропии, которое имеет большое значение для буровых растворов, посвящено много работ отечественных и зарубежных авторов, однако еще не выработана общепринятая методика измерения и оценки величины тиксотропности системы.

В промышленности в настоящее время нет строго обоснованного критерия тиксотропии как для условия покоя, так и течения. Для приближенной оценки этой величины используют отношение предельного статического напряжения сдвига после 10 мин выдержки в покое к такому же напряжению после минутного покоя  $\theta_{10}/\theta_1 = K_T$ . Обладая определенным физическим смыслом, коэффициент тиксотропии  $K_T$  не отражает кинетики упрочнения структуры во времени.

Гаррисон, исследовав скорость нарастания предельного статического напряжения сдвига во времени  $t$  для бентонитовых растворов, нашел, что это изменение можно определить по формуле

$$\theta_t = \frac{\theta_{\max} K t}{1 - K t},$$

где  $\theta_t$  — статическое напряжение сдвига в момент времени  $t$ ;  $\theta_{\max}$  — максимальное статическое напряжение сдвига;  $K$  — константа скорости.

Проверка показала, что для упрочняющихся со временем растворов можно использовать эту формулу при подсчете  $\theta_{\max}$ . Необходимость определения  $\theta_{\max}$  вызвана тем, что остановка циркуляции раствора в скважине обычно длится несколько часов. За это время структура успевает приобрести максимальную прочность. В координатах  $(t/\theta)t$  экспериментальные точки в основном ложатся на прямую, угловой коэффициент которой равен  $1/\theta_{\max}$ , а отрезок на оси составляет  $1/K\theta_{\max}$ . Лучше всего на прямую ложатся точки в интервале  $\theta_{10} - \theta_{120}$ , так как на их величины мало влияет остаточная структура после перемешивания. Измерение двух характеристик в этом интервале дает возможность определить  $\theta_{\max}$ . Однако существует большой ряд систем (например, известковые), для которых эта формула не применима, так как прочность структуры в них обычно за первые 10–20 мин достигает максимума, а затем уменьшается. Возможно, это явление связано с синерезисом.

Следует отметить, что расчет  $\theta_{\max}$  по данной методике ориентировочен и может быть осуществлен, если измеренные значения предельного статического напряжения сдвига соответствуют криволинейному участку кривой упрочнения.

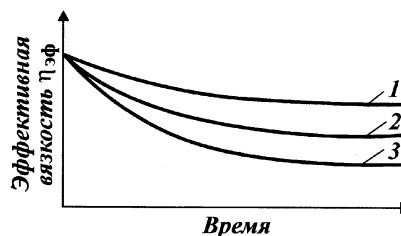
Строгую количественную оценку тиксотропии дал П.А. Ребиндер с сотрудниками, характеризуя ее изменением во времени предельного напряжения сдвига и других упруго-пластических параметров, причем график данной зависимости является кривой тиксотропного превращения структурированной системы.

Большинство авторов пытались исследовать тиксотропию вискозиметрическими методами. На рис. 4.12 показано характерное изменение эффективной вязкости во времени, измеренной на ротационном вискозиметре при различной частоте вращения внешнего цилиндра  $n$ .

Таким образом, тиксотропия может стать причиной неинвариантности в зависимости от метода измерения реологиче-

Рис. 4.12. Кривые изменения эффективной вязкости тиксотропного вещества с течением времени при различной частоте вращения внешнего цилиндра ротационного вискозиметра:

1, 2, 3 – частота вращения 100; 300 и 600 об/мин соответственно



ских параметров дисперсных систем. Действительно, при изучении вязкостных свойств структурированных систем оказалось, что форма реологической кривой, полученной для одной и той же системы, зависит от условий эксперимента, выполненного даже на одном вискозиметре, т.е. величины  $\eta_m^*$  и  $p_{k2}$  не являлись инвариантными. Это в ряде случаев служит причиной отказа от выдвинутых теорий вязкопластического течения, так как эти теории обосновывают постоянство значений  $\eta_m^*$  и  $p_k$ .

В связи с этим некоторые исследователи применяли разные методы определения вязкостных свойств дисперсных систем, выдвигали свои теории механизма течения пластичных тел.

Тиксотропная вязкопластичная дисперсная система может находиться в бесчисленном множестве состояний, каждому из которых соответствует определенное строение структуры системы и одна пара  $p$  и  $\dot{\epsilon}$ . На координатной плоскости  $p - \dot{\epsilon}$  каждое состояние системы изображается в виде характеристической точки. Переход из одного состояния системы в другое состоит в изменении (перестройке) структуры системы и проявляется в изменении  $p$  и  $\dot{\epsilon}$ , что графически изображается перемещением характеристической точки.

Состояния, в которых может находиться система, делятся на установившиеся (равновесные) и неуставившиеся (неравновесные). Совокупность установившихся состояний изображается на плоскости  $p - \dot{\epsilon}$  в виде непрерывного ряда точек — равновесной кривой течения. Все остальные состояния являются неуставившимися и изображаются совокупностью точек, расположенных по обе стороны от линии равновесных состояний.

Использование точек, соответствующих неравновесным состояниям, без учета фактора времени в принципе позволяет получить неравновесную реологическую кривую любой формы. Измеряя неравновесные реологические параметры для анализа дисперсных систем, необходимо стандартизировать время достижения неравновесного состояния при каждой  $\dot{\epsilon}$  (или  $p$ ).

Состояние покоя дисперсной системы как одна из разновидностей состояний, соответствующее  $\dot{\epsilon} = 0$ , также может быть установившимся и неуставившимся. Переход покоящейся системы от неуставившихся состояний к установившемуся изображается движением точки по оси  $p$  в направлении роста  $p$ , что отражает процесс тиксотропности упрочнения структуры в покое.



зования на стенке прибора тонкого слоя дисперсионной среды).

Так, при измерении структурно-механических свойств бурового раствора делается допущение о полном его прилипании к измерительной поверхности. Однако если это требование не выполняется, то возникают условия для некорректного определения предельного статического напряжения сдвига. В данном случае измеряемая величина зависит не только от прочности коагуляционно-тиксотропной структуры, но и от соотношения адгезионных, когезионных и смешанных (адгезионно-когезионных и когезионно-адгезионных) сил в плоскости деформации сдвига.

В нефтепромысловой практике обычно используются ротационные и капиллярные вискозиметры-пластометры. Так, для исследования тампонажных растворов разработан специальный вискозиметр капиллярного типа, дающий возможность оценивать  $\tau_0$  и  $\eta$  при температурах до 90 °С. Прибор представляет собой модификацию известных капиллярных вискозиметров с соответствующим изменением емкости для перемешивания раствора и замерного узла. Его особенностью является возможность проведения отсчетов времени при движении определенного объема цементного раствора по капилляру. Реологические характеристики определяются по известной методике.

Для исследования вязкопластичных свойств буровых растворов созданы ротационные приборы. Наибольшую известность за рубежом получили приборы Фэнн, позволяющие производить исследования в широком интервале температур. В России созданы вискозиметры ВСН-2, ВСН-2М и ВСН-3.

### **§ 3. Исследование реологических свойств тампонажных растворов**

По отношению к различным незатвердевающим системам (глинистые растворы, грунты и др.) тампонажные растворы являются более сложными в связи с тем, что процессы структурообразования в них обуславливаются в основном химическими процессами, непрерывно меняющимися состав и концентрацию компонентов. В связи с этим воспроизвести реологические свойства этих растворов практически невозможно.

Изучение изменения реологических свойств тампонажных растворов необходимо, так как это дает возможность при-

ближенно определить гидравлические потери при движении их в трубах и затрубном пространстве, установить скорость, которая может обеспечить турбулентный режим течения растворов в кольцевом пространстве. Знание характера изменения реологических свойств тампонажных растворов от действия различных условий позволит избежать многочисленных осложнений, связанных с так называемыми явлениями преждевременного схватывания.

Применительно к цементированию нефтяных и газовых скважин впервые в России изучением реологических свойств цементных растворов занимался Р.И. Шищенко. В дальнейшем эти работы были развиты другими исследователями.

Анализ большого количества неудачных цементирований показывает, что существующая методика определения пригодности цементных растворов для этих процессов по срокам схватывания недостаточно приемлема, так как не учитывает времени потери подвижности раствора вследствие его загустевания. В связи с этим возникает необходимость в экспериментальном определении вязкости  $\eta$  и динамического напряжения сдвига тампонажных растворов  $\tau_0$ .

Для определения вязкости и динамического напряжения сдвига тампонажных растворов использование ротационных вискозиметров затруднено вследствие загустевания раствора в зазоре между коаксиальными цилиндрами при его центрифугировании. В случае изучения цементно- и шлакопесчаных растворов с немолотым кварцевым песком опыты проводить трудно, а результаты их неустойчивы. Кроме того, значения  $\eta$  и  $\tau_0$ , найденные с помощью ротационных вискозиметров, существенно отличаются от соответствующих значений, вычисленных по результатам измерений при ламинарном течении глинистых растворов в трубах. Для цементных растворов указанные расхождения могут быть, видимо, еще большими. Не подходят и капиллярные вискозиметры обычной конструкции, несмотря на ряд их преимуществ, из-за трудности определения момента прохождения уровня цементного раствора через отметки. Неизвестны пока вискозиметры, дающие возможность определять  $\eta$  и  $\tau_0$  при совместном воздействии на тампонажные растворы температуры и давления.

Точность и достоверность реологических характеристик цементных растворов зависит от скорости течения, перемешивания, температуры, давления и т.д.

Измерения, проведенные на специальном вискозиметре, позволили выявить некоторые особенности течения тампонажных растворов.

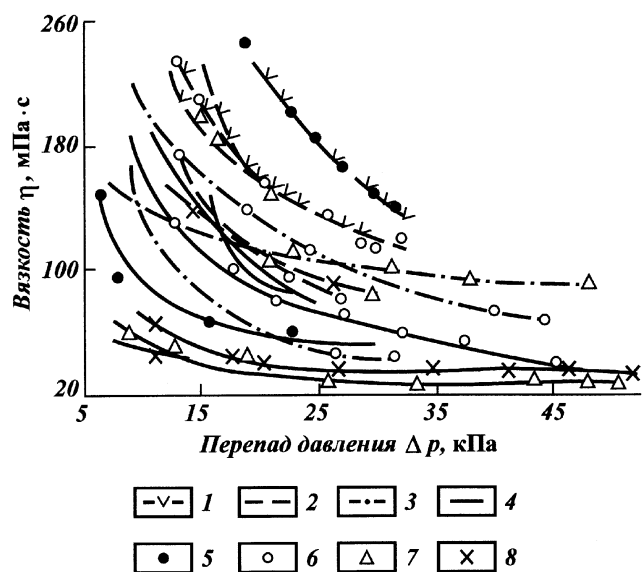


Рис. 4.13. Кривые изменения вязкости тампонажных растворов:  
 1 – В/Ц = 0,45; 2 – В/Ц = 0,5; 3 – В/Ц = 0,4, обработан 0,4 %-ным ССБ;  
 4 – В/Ц = 0,4, обработан 0,6 %-ным ССБ; 5, 6, 7, 8 – температура 20, 40, 60  
 и 80 °С соответственно

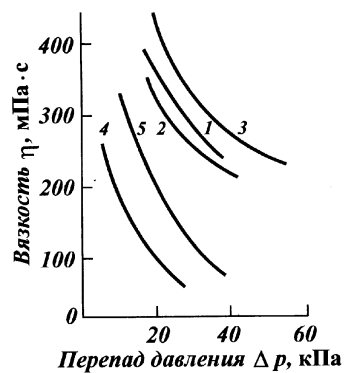


Рис. 4.14. Кривые вязкости цементно-бentonитовых растворов через 1 ч после затворения

Как видно из рис. 4.13, цементные растворы различных составов обладают явно выраженным структурообразованием, и минимальное значение вязкости для растворов с водоцементным отношением 0,45 находится в пределах 120 мПа · с, а для растворов с водоцементным отношением 0,5 оно меньше.

Цементно-песчаные растворы в приведенных опытах имели повышенную вязкость по сравнению с обычными. Добавки ССБ способствовали снижению вязкости цементных и цементно-песчаных растворов.

На рис. 4.14 представлены результаты опытов с цементно-бентонитовыми растворами. Эти растворы обладают резко выраженной структурной вязкостью, минимальное значение которой лежит в пределах 120–200 мПа·с. Кроме того, наблюдается тенденция к увеличению структурообразования при повышении температур от 40 до 60 °С. У смесей состава 1 : 1 при температуре 60 °С вследствие сильного загустевания вязкость определить не удалось. При цементировании без разделительных пробок или при установке мостов цементный и глинистый растворы смешиваются. Образовавшаяся смесь с повышением температуры сразу начинает загустевать, образуется трудно прокачиваемый тампон, в результате чего повышается давление прокачивания.

Номер кривой на рис. 4.14.....	1	2	3	4	5
Пропорция смеси.....	3 : 1	3 : 1	2 : 1	3 : 1	2 : 1
ССБ.....	0,3	0,6	0,6	1	1
Температура, °С.....	—	60	60	60	60

П р и м е ч а н и е. Содержание воды 70 %.

Вязкость цементно-бентонитовых растворов можно снизить разбавлением их водой или обработкой химическими реагентами. Последняя наиболее приемлема, так как позволяет без значительных колебаний заданной плотности раствора в широких пределах варьировать величинами вязкости.

В качестве реагента-разжижителя применяется ССБ в количестве 0,3, 0,6 и 1 % к массе смеси. Даже при относительно высоких концентрациях реагента-разжижителя снижение вязкости цементно-бентонитовых растворов менее интенсивно, чем чистых портландцементных растворов.