

УДК 533.6.011

Экспериментальное исследование дисперсных потоков в микроканалах для 3D-печати композитных материалов*

А.В. Ковалев^{1,2}, А.А. Ягодницына^{1,2}, А.В. Бильский¹

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

E-mail: bilsky@itp.nsc.ru

Работа посвящена изучению сегментированных режимов течения несмешивающихся жидкостей в микроканалах с Т- и Х-образными входами для технологий 3D-печати. На основе результатов визуализации течений построены карты режимов, с выделенной областью устойчивого снарядного потока. Обнаружено хорошее совпадение карт, построенных по приведенным скоростям потока, и показано, что влияние входа в канал на границы режимов течения несущественно. Показано, что при использовании менее вязкой несущей фазы область существования устойчивого снарядного режима расширяется в сторону больших приведенных скоростей потока. Исследован отрыв микрокапель с задней кромки снарядов. Обнаружено, что переход к отрыву микрокапель описывается в терминах числа капиллярности, построенного по суммарной среднерасходной скорости фаз, и отношения расходов фаз. Таким образом, определен диапазон безразмерных параметров работы микроканальных устройств, пригодный для 3D-печати композитных материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: микроканалы, двухфазные течения, снарядный режим, микрокапли, 3D печать.

Введение

Аддитивные технологии 3D-печати на настоящий момент являются одними из наиболее перспективных методов производства как прототипов устройств, так и конечных функциональных изделий. Метод робокастинга, основанный на выдавливании вязкого материала с псевдопластическими свойствами для создания трехмерной формы, хорошо зарекомендовал себя для печати сложных электронных компонент, каркасов для тканевой инженерии, керамических изделий, аккумуляторов энергии и т.д. В отличие от экструзионного метода 3D-печати, в нем отсутствует нагрев термопластиков. Реакция отверждения происходит посредством дозирования двух реагирующих компонентов либо под воздействием тепла или УФ-излучения. Актуальной для робокастинга является задача 3D-печати функционально гетерогенных объектов без использования многоступенчатого процесса. Одним из подходов является использование микрофлюидных устройств

* Работа выполнена в рамках при финансовой поддержке гранта РФФИ (код проекта 21-19-00732).

для создания двухфазных или двухжидкостных чернил с программируемыми свойствами, при этом во время 3D-печати изменяются свойства капельных или жидкостных включений, таких как размер, частота следования, что приводит к изменению механических свойств напечатанных объектов после отвердевания несущей фазы чернил. Для получения композитных материалов с заданными свойствами необходим высокоточный контроль над размерами капельных включений, что требует детальных знаний о гидродинамике потоков в микроканальных устройствах.

В зависимости от преобладающих в системе сил, как правило, выделяют два основных вида течений: параллельное/непрерывное, когда жидкости текут совместно (например, кольцевой, параллельный или ручейковый режимы), и сегментированное, когда дисперсная фаза представлена каплями или снарядами, разделенными несущей фазой [1–3]. Различными авторами были предложены варианты обобщений режимных карт в случае ньютоновских сред [4–6]. Хотя все эти карты обеспечивают определенную универсальность, для каждой из них существуют экспериментальные данные, не укладывающиеся в предсказанные границы. Практика показывает, что одним из ключевых параметров в случае потоков жидкость–жидкость является отношение вязкостей $\lambda = \mu_d/\mu_c$ [7], которое может достигать экстремально малых значений ($\lambda < 10^{-3}$) в случае реальных чернил для 3D-печати. Подобные случаи малоизучены на сегодняшний день и требуют дополнительных исследований. При большом различии вязкостей в сдвиговых течениях жидкость–жидкость имеет место так называемый *tip-streaming*, когда за счёт сдвигов формируются тонкие струйки или лигаменты дисперсной фазы, из которых образуются капли микронного и субмикронного размера [8]. До недавнего времени считалось, что основным фактором, приводящим к данному эффекту является наличие поверхностно активных веществ, что было показано в ставшей классической работе [9]. В работе [10] теоретически показано существование перехода в топологии течений при фокусировке потока без поверхностно-активных веществ (ПАВ) (случай $\lambda \ll 1$), приводящего к формированию бесконечно тонких струй, однако не исследована устойчивость таких решений. Экспериментальные данные, предоставленные в работе [11], окончательно подтвердили этот топологический переход. В недавних работах, где изучался снарядный режим течения при малых отношениях вязкостей [12], либо наличии ПАВ [13] был обнаружен срыв микрокапель и разрушение снарядов дисперсной фазы за счет сдвигов, возникающих в вязкой несущей жидкости. Формирование микрокапель сателлитов является нежелательным эффектом при изготовлении композитных материалов с контролируемыми свойствами, а их появление в снарядном режиме малоизученно и требует дополнительных исследований. Таким образом, случай экстремально низких отношений вязкостей, актуальный для создания композитных чернил 3D-принтера с помощью микроканалов может приводить к потере устойчивости снарядного режима, что определяет предмет данного исследования.

Настоящая работа направлена на разработку фундаментальных основ построения устройств 3D-печати двухжидкостными чернилами с программируемыми свойствами с помощью микрофлюидных устройств. Проведено экспериментальное исследование влияния режимов работы и геометрии микрофлюидных устройств, а также физических свойств жидкостей на формирование капельных включений. Определен диапазон безразмерных параметров работы микроканальных устройств пригодный для 3D-печати композитных материалов с заданными свойствами.

Экспериментальная установка и материалы

Эксперименты проводились в микроканалах прямоугольного сечения с T - и X -образными входами, выполненными из ПММА (полиметилметакрилат) методом микрофрезерования и последующей склейки пластин. Схема и размеры микроканалов показаны на рис. 1. Высота микроканалов составляла 200 мкм. В случае X -входа дисперсная фаза подавалась в центральный входной канал, а несущая в боковые. В качестве несущей фазы были выбраны два различных состава полидиметилсилоксана (ПДМС) Sylgard 184 и силиконовые масла с близкими к ПДМС значениями вязкостей. ПДМС использовался в термоотверждаемом варианте с добавлением отвердителя в исходный состав в отношении 2:3 по массе, а также в чистом виде без добавления сторонних примесей. Дисперсной фазой во всех случаях была дистиллированная вода. Всего в экспериментах использовалось четыре различных набора жидкостей, представленных вместе с основными характеристиками в таблице. На рис. 2 слева представлены зависимости модулей потерь и накопления для чистого ПДМС и смеси ПДМС с отвердителем. Видно, что образцы являются слабоупругими вязкими жидкостями. На рис. 2 справа показана зависимость динамической вязкости жидкостей от скорости сдвига. Проведены временные тесты термоотверждения смеси ПДМС с отвердителем при температуре 25 °С при постоянной скорости сдвига 8 с⁻¹. Установлено, что через 5,5 часов динамическая вязкость жидкости увеличивается в 2 раза.

Для экспериментов по визуализации режимов течения в микроканалах использовалась скоростная съемка на камеру PCO 1200 hs, подключенную к микроскопу Zeiss Axio Observer Z1 с объективом 5х увеличения. Поток в канале задавался контроллером давления Elveflow OB1 с кориолисовым расходомером Bronkhorst BFS CORI-FLOW с обратной связью (дисперсная фаза) и шприцевым насосом (несущая фаза).

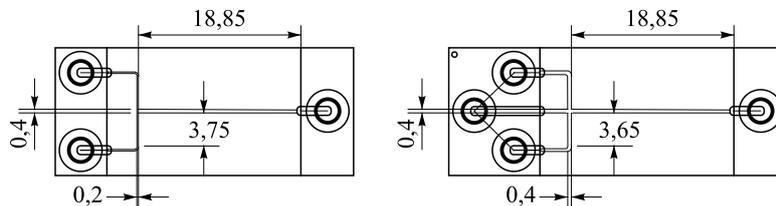


Рис. 1. Схемы микроканалов с T - и X -входом.
Размеры даны в миллиметрах.

Физические свойства рабочих жидкостей

Таблица

Фазы Характеристики	Несущая фаза				Дисперсная фаза
	Силиконовое масло 666 мПа·с	Силиконовое масло 5,3 Па·с	ПДМС с отвердителем	ПДМС	Дистиллированная вода
Плотность ρ , г/см ³	0,939	0,939	1,010	1,050	0,998
Вязкость μ , мПа·с	666	5300	666	5300	0,9
Поверхностное натяжение σ , мН/м	20	20,4	20,1	20,4	68,7
Межфазное натяжение σ , мН/м	52	50	50	51,6	–
Отношение вязкостей $\sigma = \mu_d / \mu_c$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	–

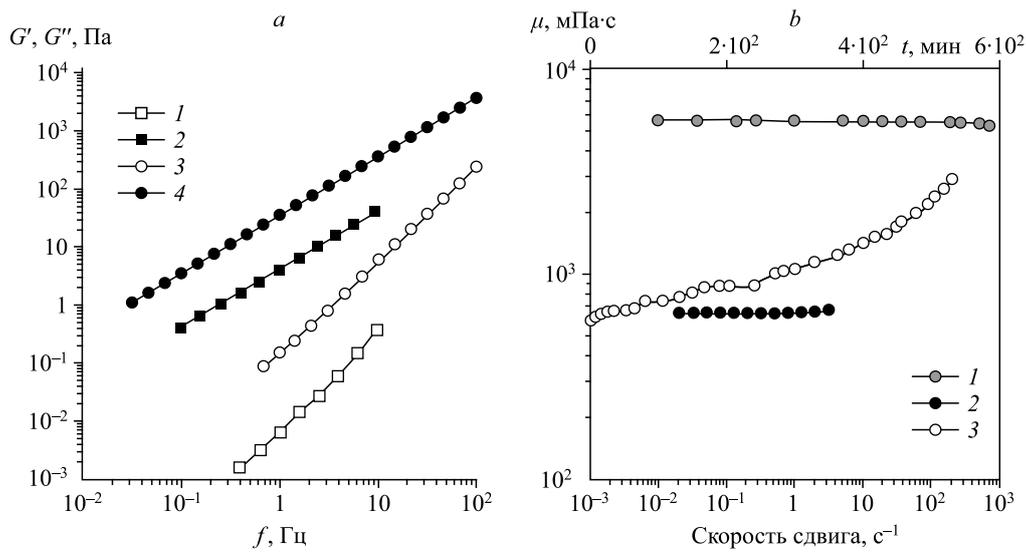


Рис. 2. Зависимость модулей накопления G' (1, 3) и потерь G'' (2, 4) для используемых в экспериментах жидкостей от частоты внешнего воздействия f (a), зависимость динамической вязкости жидкостей от скорости сдвига и временной тест динамической вязкости для ПДМС с отвердителем при температуре 25 °С (b).
 a: 1, 2 — ПДМС с отвердителем, 3, 4 — ПДМС; b: 1 — ПДМС, 2 — ПДМС с отвердителем, 3 — ПДМС с отвердителем при температуре 25 °С (временной тест).

Результаты

Были визуализированы режимы течения в T - и X -каналах в широких диапазонах параметров. Характерные скорости потока варьировались от $2,5 \cdot 10^{-5}$ м/с до $5 \cdot 10^{-2}$ м/с. Большая вязкость используемых жидкостей не позволила получить варианты непрерывных режимов течения, таких как кольцевой или параллельный. Среди сегментированных режимов течения было выделено три различных вида: устойчивый снарядный режим (далее — снарядный, рис. 3a), снарядный режим со срывом микрокапель (рис. 3b) и неустойчивый переходной режим течения, характеризующийся периодическими пульсациями расхода (рис. 3c). Снарядный режим реализуется при малых характеристических скоростях потока, при этом отрыв снарядов, как правило, происходит в квазистационарном режиме,



Рис. 3. Характерные режимы течения для системы ПДМС — вода в X -канале в области формирования и на расстояниях 8,5 мм и 15 мм от нее при различных расходах несущей Q_c и дисперсной Q_d фаз.
 a — снарядный режим, b — снарядный режим со срывом микрокапель, c — переходной периодический режим.

так что давление в подводящих каналах и расход фаз меняются пренебрежимо мало. При увеличении скорости потока возрастают характерные сдвиги, которые вызывают срыв микрокапель с задней кромки снарядов за счет эффекта *tip-streaming*. Размер дочерних капель при этом много меньше размеров снаряда, их диаметр варьируется от единиц до десятков микрометров. При дальнейшем увеличении скорости потока режим перестает быть квазистационарным и возникают значительные пульсации расходов в подводящих трубках. В вязких жидкостях, таких как ПДМС и силиконовое масло с вязкостью более 5 Па·с, амплитуда пульсаций в дисперсной фазе достигала 35 % заданного значения расхода.

На основе результатов визуализации построены карты режимов для случая различных вариантов ПДМС и силиконовых масел в качестве несущей фазы и воды в качестве дисперсной в X- и T-каналах. Карты режимов для более вязкой несущей фазы (ПДМС и силиконовое масло 5300 мПа·с) представлены на рис. 4а на одном графике. Аналогичным образом представлены карты для менее вязкой несущей фазы (ПДМС + отвердитель 3:2 и силиконовое масло 666 мПа·с) на рис. 4б. Обнаружено хорошее совпадение карт, построенных по приведенным скоростям потока дисперсной и несущей фаз U_d и U_c , для заданной вязкости несущей фазы. Таким образом, влияние входа в канал на границы режимов течения для случая X- и T-образных геометрий несущественно. Видно, что при использовании менее вязкой несущей фазы область существования устойчивого снарядного режима расширяется в сторону больших приведенных скоростей потока. Это является преимуществом менее вязких жидкостей для процесса печати, поскольку увеличивает его скорость. Однако на практике чаще используются более вязкие смеси, так как они менее подвержены растеканию.

На рис. 5а отдельно представлен переход между устойчивым снарядным режимом и снарядами с отрывом микрокапель. Данный переход важно учитывать при создании

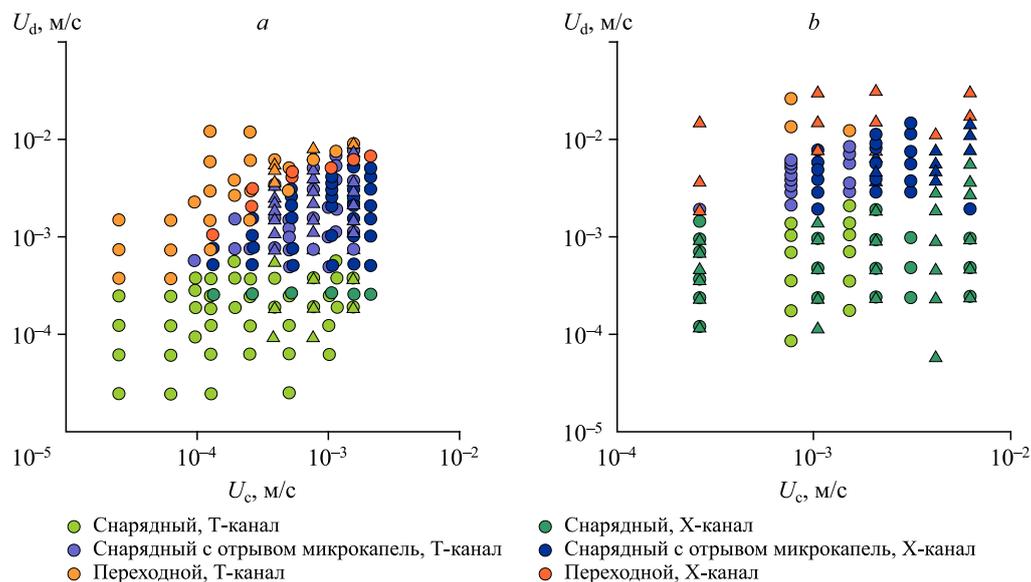


Рис. 4. Карты режимов течения для различных наборов жидкостей в X- и T-каналах, построенные по среднерасходным скоростям фаз; дисперсной фазой во всех случаях была вода, варианты несущих фаз были следующие ПДМС (круглые маркеры), силиконовое масло 5300 мПа·с (треугольные маркеры) (а), ПДМС с отвердителем 3:2 (круглые маркеры), силиконовое масло 666 мПа·с (треугольные маркеры) (б).

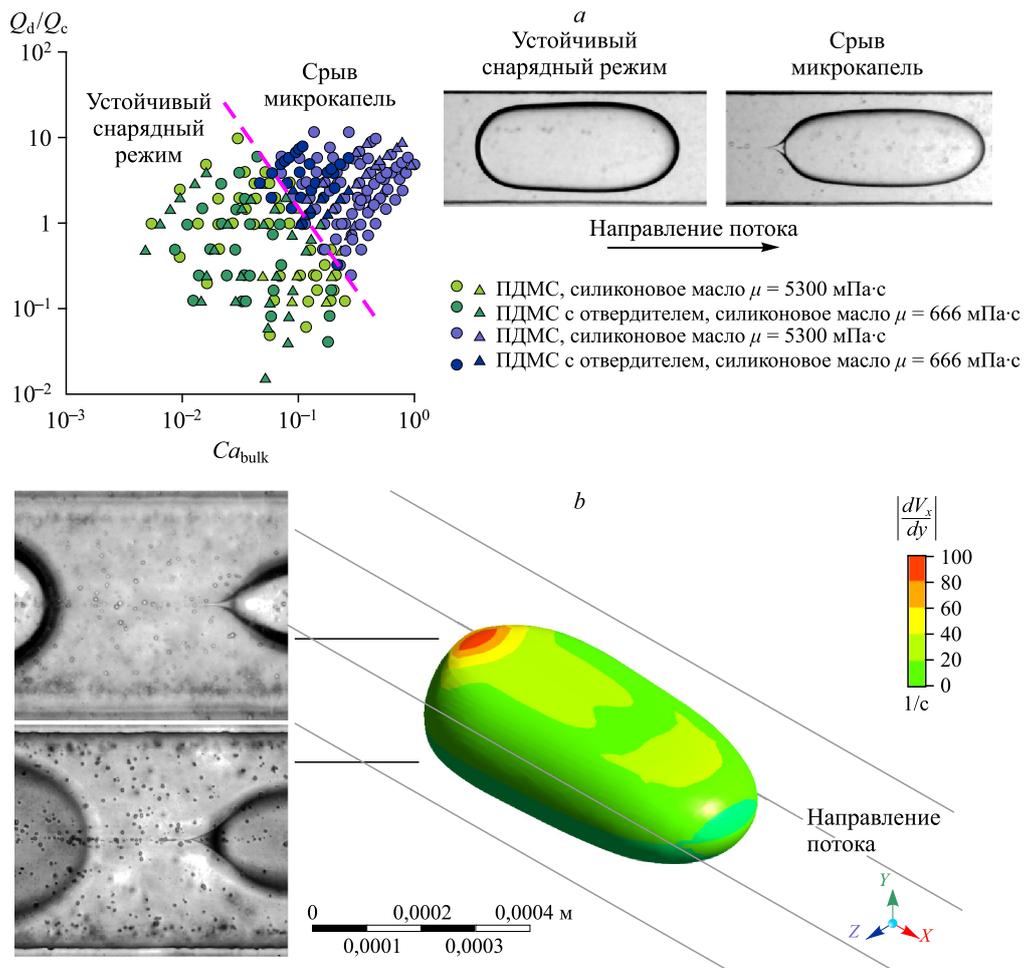


Рис. 5. Карта перехода между устойчивым снарядным режимом и снарядным режимом с отрывом микрокапель (а), визуализация срыва микрокапель вблизи верхней и нижней стенок канала и схема распределения поперечной компоненты градиента продольной скорости V_x (b).

включений для композитных чернил, так как основным режимом работы при этом являются снарядный или капельный, а распад изначальных капель и формирование дочерних может приводить к неоднородности дисперсного состава. Обнаружено, что данный переход лучше всего описывается в терминах числа капиллярности, построенного по суммарной среднерасходной скорости фаз $Ca_{bulk} = \mu_c U_{bulk} / \sigma$ (U_{bulk} — суммарная среднерасходная скорость в выходном канале, μ_c — вязкость несущей фазы, σ — межфазное натяжение) и отношения расходов. Параметр $Ca_{bulk} \cdot Q_d/Q_c$ был введен ранее для описания деформации снарядов в системах с малым λ [12].

При достижении критического значения Ca_{bulk} для заданного отношения расходов Q_d/Q_c сдвиги в несущей фазе становятся достаточными для срыва микрокапель в режиме tip-streaming. В прямоугольном канале в силу отсутствия радиальной симметрии, существует выделенное направление, соответствующее более короткой стороне канала, что приводит к формированию микроструй и срыву капель лишь на нижней и верхней стенках в нашем случае. Это обусловлено различной толщиной пленки несущей фазы

на широкой и узкой стенках канала [14]. На рис. 5а представлены результаты численного моделирования, выполненного в ANSYS Fluent с использованием метода Volume of Fluid (VOF) для учета межфазной поверхности. Расчет выполнен для случая касторовое масло ($\mu_c = 0,76$ Па·с) — водный раствор глицерина ($\mu_d = 0,13$ Па·с). Расходы фаз составляли $Q_c = 1,39$ мкл/мин $Q_d = 2,085$ мкл/мин для Т-канала с сечением 200×400 мкм. Этот набор жидкостей был экспериментально исследован в работе [15], в нем не наблюдался срыв микрокапель из-за достаточно высокого отношения вязкостей. Тем не менее можно получить картину сдвигов, возникающих на границе раздела. В области тонкой пленки вблизи хвостовой части снаряда на межфазной границе возникает область с высокими значениями сдвиговых напряжений, что схематично показано на рис. 5б. Дальнейшее увеличение вязкости несущей фазы или скорости потока приводит к деформации межфазной поверхности [12], которое приводит к гантелеобразной форме снарядов и переходу к режиму tip-streaming.

Обнаружено, что влияние геометрии входа микроканала на границу перехода между снарядным режимом с микрокаплями и без несущественно. На рис. 5б представлены данные как для Т-, так и для Х-образного входа. Так как время эксперимента во время использования ПДМС с отвердителем составляло 5-6 часов, то, как следует из рис. 2, вязкость значительно изменяется. Учет этого изменения в расчете безразмерных параметров осуществлялся на основе тестов по времени отверждения составов ПДМС (см. рис. 2). Таким образом, данные о вязкости несущей фазы в совокупности с предложенным критерием $Ca_{\text{bulk}} \cdot Q_d / Q_c$ позволяют сделать оценки для определения неустойчивых мод снарядного режима, в которых образуются микрокапли.

Заключение

Были визуализированы течения жидкость-жидкость в микроканалах с Т- и Х-входами, построены карты режимов. Выделена область устойчивого снарядного потока, которая ограничена переходами к режиму со срывом микрокапель и пульсирующему периодическому режиму. Обнаружено хорошее совпадение карт, построенных по приведенным скоростям потока, и показано, что влияние входа в канал на границы режимов течения несущественно. Использование менее вязкой несущей фазы расширяет область существования устойчивого снарядного режима в сторону больших приведенных скоростей потока. Обнаружено, что переход к снарядному режиму с отрывом микрокапель описывается числом капиллярности Ca_{bulk} , и отношением расходов фаз Q_d / Q_c . Полученные результаты позволяют определить диапазон безразмерных параметров работы микроканальных устройств, пригодный для 3D-печати композитных материалов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Salim A., Fourar M., Pironon J., Sausse J. Oil-water two-phase flow in microchannels: FLOW patterns and pressure drop measurements // Canadian J. Chemical Engng. 2008. Vol. 86, No. 6. P. 978–988.
2. Zhao Y., Chen G., Yuan Q. Liquid-Liquid Two-Phase Flow Patterns in a Rectangular Microchannel // AIChE Journal. 2006. Vol. 12, No. 52, P. 4052–4060.
3. Foroughi H., Kawaji M. Viscous oil-water flows in a microchannel initially saturated with oil: Flow patterns and pressure drop characteristics // Intern. J. Multiphase Flow. 2011. Vol. 9, No. 37, P. 1147–1155.
4. Yagodnitsyna A.A., Kovalev A.V., Bilsky A.V. Flow patterns of immiscible liquid-liquid flow in a rectangular microchannel with T-junction // Chemical Engng J. 2016. Vol. 303, P. 547–554.
5. Kashid M., Kiwi-Minsker L. Quantitative prediction of flow patterns in liquid-liquid flow in micro-capillaries // Chemical Engng and Processing: Process Intensification. 2011. Vol. 50, P. 972–978.
6. Waelchli S., Rudolf von Rohr P. Two-phase flow characteristics in gas-liquid microreactors // Intern. J. Multiphase Flow. 2006. Vol. 32, No.7, P. 791–806.

7. **Ковалев А.В., Ягодницына А.А., Бильский А.В.** Определение границы перехода между сегментированными и непрерывными режимами течения в микроканальных потоках жидкость – жидкость на основе критериев подобия // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Том 28, № 6. С. 871–877.
8. **C.J.M., Gañán-calvo A.M.** Dripping, jetting and tip streaming // Reports on Progress in Physic. 2021. (84).
9. **De Bruijn R.A.** Tipstreaming of drops in simple shear flows // Chemical Engng Sci. 1993. Vol. 48, No. 2, P. 277–284.
10. **Zhang W.W.** Viscous entrainment from a nozzle: Singular liquid spouts // Physical Review Letters. 2004. Vol. 93, No. 18, P. 2–5.
11. **Dong J., Meissner M., Faers M.A., Eggers J., Seddon A.M., Royall C.P.** Opposed flow focusing: Evidence of a second order jetting transition // Soft Matter. 2018. Vol. 14, P. 8344–8351.
12. **Kovalev A., Yagodnitsyna A., Bilsky A.** Plug flow of immiscible liquids with low viscosity ratio in serpentine microchannels // Chemical Engng J. 2021. Vol. 417, No. 127933.
13. **Wang G., Zhu C., Fu T., Ma Y.** Formation mechanism and criterion of tail satellite droplets for moving droplet in microchannel // Chemical Engng Science. 2021. Vol. 238, No. 116607.
14. **Hazel A.L., Heil M.** The steady propagation of a semi-infinite bubble into a tube of elliptical or rectangular cross-section // J. Fluid Mechanics. 2002. Vol. 470, P. 91–114.
15. **Kovalev A.V., Yagodnitsyna A.A., Bilsky A.V.** Viscosity Ratio Influence on Liquid-Liquid Flow in a T-shaped Microchannel // Chemical Engng & Technology. 2021. Vol. 44, No. 2, P. 65–370.

*Статья поступила в редакцию 24 июня 2022 г.,
после доработки — 8 июля 2022 г.,
принята к публикации 2 сентября 2022 г.*