

УДК 539.3

© 1998 г. А. А. ВАКУЛЕНКО

ОБ ЭФФЕКТИВНЫХ СВОЙСТВАХ И ПРОЧНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Для получения керамических композитов, применяемых в современной электронике, обычно используются процессы сушки взвесей малых частиц кварца, оксида алюминия и некоторых других кристаллов и аморфных твердых тел. Концентрация твердых частиц, предварительно измельченных до размеров порядка 10 нм, в исходном состоянии взвеси обычно не превышает 6–8% по объему. Жидкую часть взвеси составляет вода, спирт или какая-либо другая жидкость, могущая за счет эффекта Ребиндера предотвращать слипание частиц при их измельчении. Взвесь помещается на центрифугу, при вращении которой пары жидкости над свободной поверхностью взвеси все время сдуваются, препятствуя образованию слоя насыщенного пара жидкости. Жидкость поэтому довольно интенсивно испаряется. Благодаря большой химической активности поверхности твердых частиц, возникающей вследствие разрывов межатомных связей при измельчении исходных кристаллов, обычно уже по испарении не более чем 20% жидкой фазы взаимодействие твердых частиц становится таким, что образуется связная твердая фаза – “скелет” с заметным квазистатическим сопротивлением сдвигу. Дальнейшее выпаривание жидкой фазы связано с ее фильтрацией к свободной поверхности через поры в скелете. Размеры пор уменьшаются вследствие присоединения ионов из жидкости к скелету. Пока поры не станут чрезмерно малыми, фильтрация с большей точностью подчиняется закону Дарси [1, 2]. Получающийся в результате “влажный гель” представляет собой пористое вязкоупругое тело с порами порядка 5–10 нм, содержащее мало физически и химически не связанной жидкости. Тем не менее вязкоупругие свойства геля в этом состоянии всегда заметно не стабильны. Для их стабилизации композит подвергается выдержке во времени в свободном состоянии, в зависимости от состава исходной взвеси и температуры длящейся от нескольких часов до нескольких суток. Даже без термообработки выдержка во времени позволяет существенно стабилизировать свойства композита, но выдержка всегда сопровождается усадкой вследствие продолжающихся физико-химических процессов в геле. Усадке подвержен вязкоупругий материал, образующийся вне твердых частиц внутри тела и в значительной мере их связывающий. Неудивительно поэтому, что в ходе усадки часто наблюдается возникновение трещиноватости в этом материале. Склонность к трещиноватости зависит от многих физико-химических и технологических факторов, изучавшихся в целом ряде исследований [1, 2, 3, 4 и др.], но выясненных пока далеко не полностью.

Изучение усадочных процессов в полученных вкратце описанным выше путем керамических телах является основной целью и настоящей работы. Используются известные решения задач Д. Эшелби о равновесии упругого (или вязкоупругого) пространства с эллипсоидальным включением: при помощи этих результатов и метода “эффективного поля” удается построить удовлетворительное одночастичное приближение для эффективных реологических свойств твердеющего керамического композита. Эти свойства суть свойства вязкоупругой среды со старением. Затем рассматривается упругое включение в такой среде – модель частицы твердой фазы в стареющем влажном геле. Старение окружающей включение среды обус-

ловливает ее усадку и возникновение поэтому на границе включения значительных растягивающих напряжений, под действием которых возможно появление трещин. Поскольку и здесь в основе рассмотрения лежит одна из задач Эшелби, в работе уделяется внимание также постановке и решению этих задач.

1. Об исходной модели композита. Керамический композит можно рассматривать как матричный композит, одну из фаз которого образуют твердые частицы исходной взвеси. Остальной материал тела играет роль матричного материала. В работах, посвященных керамическим композитам, о них чаще говорят как о телах, состоящих из скелета и внескелетного пористого материала (или просто из скелета и системы пор в скелете). Это не противоречит отмеченной возможности рассмотрения керамического композита как композита матричного – деформируемого сплошного тела с включениями из материала с другими свойствами. Дело в том, что скелет состоит из попарно связанных друг с другом химическими связями твердых частиц, образующих сложной формы цепь (с множеством ветвлений, петель и перемычек между ними). Эффективные длины химических связей (ковалентных, водородных, кислород-водородных и др.) имеют атомные размеры. Поэтому в рамках механики сплошной среды можно считать, что в местах, где соседние твердые частицы соединены химическими связями, частицы касаются друг друга (и связаны обычными контактными силами, представимыми через тензор напряжения). В матричном композите включения, разумеется, могут касаться друг друга.

Рассматривая в дальнейшем керамический композит как матричный композит с включениями – твердыми частицами исходной взвеси, выпариванием из которой получен композит, будем считать эти частицы упругими твердыми, а иногда и абсолютно твердыми телами (в процессе измельчения при получении этих частиц они могут испытывать большие пластические деформации, двойникования и другие необратимые изменения структуры, но при твердении влажного геля в ходе сушки композита они испытывают лишь малые деформации, позволяющие считать их упругими или даже, в начале сушки, абсолютно твердыми телами). Все не входящее в состав этих тел вещество композита представляет собой матричный его материал. Последний образует связную фазу, однако обычно пористую и не вполне однородную даже в местах отсутствия пор. Но, принимая во внимание малость пор (к началу сушки имеющих типичные размеры порядка 5–10 нм), при определении эффективных реологических свойств композита имеет смысл всеми этими неоднородностями матричного материала пренебречь и считать его однородной вязкоупругой средой.

2. О принципах осреднения основных полей. Фиксирует какую-либо точку композита и окрестность V этой точки, размеры которой существенно превышают размеры включений. Строго говоря, размеры окрестности V ограничиваются и сверху – должны быть такими, чтобы на расстояниях порядка размеров окрестности изменения средних по таким окрестностям значений основных полей были бы достаточно малыми. Эти ограничения на размеры “представительной” окрестности можно сформулировать и вполне точно, но вряд ли стоит заниматься этим сейчас.

Пусть окрестность V произвольной точки рассматриваемого матричного композита содержит в среднем N включений. Этот композит имеет стохастическую структуру, так что осреднение полей тензоров напряжения, деформации и других основных полей должно производиться по “реализациям” окрестности V после построения соответствующего статистического пространства. Однако когда справедлива эргодическая гипотеза средние по реализациям можно заменить средними по объему. Обычно рассматриваются макрооднородные состояния композита, когда возможность такой замены очевидна.

При осреднении же по объему дело обстоит следующим образом. Пусть v_m , $m = 1, 2, \dots, N$ – части окрестности V , занимаемые включениями $\theta(v_m)$, $m = 1, 2, \dots, N$ – характеристические функции областей v_m , так что $\theta(v_m)(x) = 1$ при $x \in v_m$ и $\theta(v_m)(x) = 0$, когда $x \notin v_m$. Будут рассматриваться изотермические процессы при однородном поле

температуры и определяющие соотношения для материала включений и матрицы можно представить, соответственно, в виде

$$\sigma = C : \varepsilon, \quad \sigma = C_0 : \varepsilon \quad (2.1)$$

где σ – тензор напряжения, ε – тензор деформации, C – тензор модулей упругости материала включений, C_0 – тензор модулей вязкоупругости материала матрицы, двоеточие обозначает двухкратное свертывание по тензорным индексам. Таким образом, если C^{ijkl} и ε_{ij} – компоненты тензоров C и ε , то $C : \varepsilon$ – тензор с компонентами $C^{ijkl}\varepsilon_{kl}$. Разумеется, это справедливо и для правой части второго из соотношений (2.1), с той разницей, что компоненты тензора C_0 суть не числа, а интегральные операторы (с интегрированием по времени), конструкция которых будет уточнена позднее. Используя характеристические функции $\theta(v_m)$, уравнения (2.1) можно объединить:

$$\sigma = (C_0 + \delta C) : \varepsilon, \quad \delta C = (C - C_0) \sum_{m=1}^N \theta(v_m) \quad (2.2)$$

Действительно, когда точка наблюдения не принадлежит ни одной из областей v_m , занимаемых включениями, сумма в определении тензора δC равна нулю и (2.2) сводится ко второму из уравнений (2.1). Когда же $x \in v_m$ для какого-либо $m = 1, 2, \dots, N$, упомянутая сумма равна единице и (2.2) сводится к первому из соотношений (2.1). Обозначая скобками $\langle \cdot \rangle$ средние по объему представительной окрестности V , из (2.2) получим

$$\langle \sigma \rangle = C_0 : \langle \varepsilon \rangle + |V|^{-1} (C - C_0) \sum_{m=1}^N \int_{v_m} \varepsilon(x) dv_x \quad (2.3)$$

($|V|$ – объем области V). Введем также обозначение для среднего значения тензора ε по области v_m :

$$\langle \varepsilon \rangle_m = |v_m|^{-1} \int_{v_m} \varepsilon(x) dv_x \quad (2.4)$$

При не слишком большой дисперсии объема включений можно принять, что среднее (2.4) одинаково для всех включений, входящих в V . При этом из (2.3) и (2.4):

$$\langle \sigma \rangle = C_0 : \langle \varepsilon \rangle + c_V (C - C_0) : \langle \varepsilon \rangle_m, \quad c_V = |V|^{-1} \sum_{m=1}^N |v_m| \quad (2.5)$$

где c_V – объемная концентрация включений. Существует оператор, связывающий $\langle \varepsilon \rangle_m$ с $\langle \varepsilon \rangle$:

$$\langle \varepsilon \rangle_m = \Lambda : \langle \varepsilon \rangle \quad (2.6)$$

К нахождению этого оператора и сводится задача нахождения тензора C_{eff} эффективных модулей вязкоупругости. В самом деле, внося (2.6) в (2.5), получим

$$\langle \sigma \rangle = \{C_0 + c_V (C - C_0) : \Lambda\} : \langle \varepsilon \rangle$$

По определению тензора C_{eff} : $\langle \sigma \rangle = C_{\text{eff}} : \langle \varepsilon \rangle$. Из сравнения этого соотношения с предыдущим следует:

$$C_{\text{eff}} = C_0 + c_V (C - C_0) : \Lambda \quad (2.7)$$

При всех уже сделанных упрощающих предположениях нет смысла определять оператор Λ точнее, чем в лучшем из “одночастичных” приближений для матричных композитов – методе эффективного поля [5]. Как и в других методах одночастичного

приближения в этом методе используется одна из основных задач Эшелби о равновесии упругого пространства с эллипсоидальным включением [6]. Известно, что сам Эшелби построил решение этих задач с меньшей, чем возможно, общностью постановки – в ряде работ была показана справедливость его результатов при значительно более общих предположениях о свойствах пространства и включения [5, 7 и др.]. Это удалось благодаря прежде всего использованию тензора Грина. Зато в построениях Эшелби непосредственно видна роль условия об эллипсоидальной форме включения. Мы попытаемся сейчас изложить вкратце подход, соединяющий в себе достоинства построений Эшелби и упомянутых более поздних работ.

3. О задачах Эшелби. Пусть E_3 – экземпляр обычного трехмерного евклидова пространства и задано какое-либо линейно упругое или вязкоупругое и однородное тело, целиком заполняющее E_3 . Тензором Грина называется такая функция на E_3 со значениями в $E_3 \otimes E_3$, что решение задачи о равновесии указанного тела под действием любого финитного и суммируемого поля массовых внешних сил интенсивности (на единицу объема) \mathbf{F} дается соотношением

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \int \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x}') dV' \quad (3.1)$$

в котором \mathbf{G} – упомянутый тензор Грина и \mathbf{u} – вектор поля перемещения точек тела. Путем подстановки (3.1) в дифференциальное уравнение равновесия в перемещениях можно убедиться, что поле тензора \mathbf{G} как функции $\mathbf{x} = \mathbf{r} + \mathbf{x}'$ при любом фиксированном \mathbf{x}' должно удовлетворять уравнению

$$\nabla \cdot ((\nabla \mathbf{G}) : \mathbf{C}_0) + \mathbf{I} \delta_r = 0 \quad (3.2)$$

в котором \mathbf{C}_0 – тензор модулей упругости (или вязкоупругости), \mathbf{I} – единичный тензор, δ_r – дельта-функция, сосредоточенная в точке $\mathbf{r} = 0$. Поскольку $\nabla \cdot \nabla(\cdot) \equiv \Delta(\cdot)$ – оператор Лапласа, почти очевидно, что решение уравнения (3.2), обращаемое в нуль в бесконечности, с ростом $r \equiv |\mathbf{r}|$ убывает как r^{-1} . Это решение имеет вид

$$\mathbf{G} = r^{-1} \mathbf{G}(a_r) \quad (3.3)$$

где тензор \mathbf{G} , – функция на сфере единичного радиуса с центром в точке $\mathbf{r} = 0$ или, что то же самое, функция вектора $a_r \equiv r^{-1} \mathbf{r}$. В случае изотропного упругого или вязкоупругого пространства [8]:

$$\mathbf{G} = (16\pi\mu(1 - \nu))^{-1} ((3 - 4\nu)\mathbf{I} + a_r a_r) \quad (3.4)$$

причем μ – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона или, в случае вязкоупругой среды, соответствующие операторы вязкоупругости, $a_r a_r \equiv a_r \otimes a_r$ (всюду далее символ тензорного умножения \otimes будем тоже опускать).

С введением обычных сферических координат r, φ, θ имеем

$$\mathbf{r} = [r(\cos\varphi \sin\theta)\mathbf{a}_1 + (\sin\varphi \sin\theta)\mathbf{a}_2 + (\cos\theta)\mathbf{a}_3] \quad (3.5)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – векторы, образующие ортонормированный базис. Локальный касательный базис введенной сферической системы координат образуют векторы $\partial \mathbf{r} / \partial r = \mathbf{a}_r$, $\partial \mathbf{r} / \partial \varphi = \sin\theta \mathbf{a}_\varphi$, $\partial \mathbf{r} / \partial \theta = r \mathbf{a}_\theta$, взаимный с этим базис – векторы $\mathbf{a}_r, (r \sin\theta)^{-1} \mathbf{a}_\varphi, r^{-1} \mathbf{a}_\theta$. Поэтому

$$\nabla(\cdot) = \frac{\partial(\cdot)}{\partial r} \mathbf{a}_r + \frac{\partial(\cdot)}{r \sin\theta \partial \varphi} \mathbf{a}_\varphi + \frac{\partial(\cdot)}{r \partial \theta} \mathbf{a}_\theta \quad (3.6)$$

и, следовательно

$$\nabla(\cdot) = \frac{\partial(\cdot)}{\partial r} a_r + r^{-1} \nabla(\cdot) \quad (3.7)$$

где

$$\nabla_{\cdot}(\cdot) \left(= \frac{\partial(\cdot)}{\sin\theta\partial\varphi} \mathbf{a}_{\varphi} + \frac{\partial(\cdot)}{\partial\theta} \mathbf{a}_{\theta} \right)$$

символ полной производной, действующей в касательном расслоении единичной сферы. Можно показать [8], что $\mathbf{G}(-\mathbf{r}) = \mathbf{G}(\mathbf{r})$ для любого \mathbf{r} и, согласно (3.3) и определения $\mathbf{a}_r = r^{-1}\mathbf{r}$ орта \mathbf{a}_r , всегда $\mathbf{G}(-\mathbf{a}_r) = \mathbf{G}(\mathbf{a}_r)$. Таким образом, определенная на поверхности единичной сферы с центром в точке $r = 0$ (или, что то же самое, – на множестве всех ортов \mathbf{a}_r с началом в этой точке) функции $\mathbf{G}_r = \mathbf{G}(\mathbf{a}_r)$ всегда симметрична относительно центра сферы – ее значения в точках противоположных концов любого большого диаметра сферы равны друг другу. Из (3.3) и (3.7) вытекает, что

$$\nabla \mathbf{G} = r^{-2}(-\mathbf{G}_r \mathbf{a}_r + \nabla_r \mathbf{G}_r) \quad (3.8)$$

Функция $\nabla \mathbf{G} = \nabla \mathbf{G}(\mathbf{r})$, следовательно, тоже представима в виде произведения функции только от $r \equiv |\mathbf{r}|$ и функции

$$\mathbf{G}_1 = \nabla_r \mathbf{G}_r - \mathbf{G}_r \mathbf{a}_r \quad (3.9)$$

определенной на поверхности единичной сферы. В отличие от $\mathbf{G}_r = \mathbf{G}(\mathbf{a}_r)$ эта функция всегда антисимметрична относительно центра сферы $\mathbf{G}_1(-\mathbf{a}_r) = -\mathbf{G}_1(\mathbf{a}_r)$. Это обстоятельство имеет принципиальное значение для справедливости основного результата в задачах Эшелби об эллипсоидальном включении.

Действительно, рассмотрим линейно вязкоупругое пространство, однородное всюду вне некоторой области ν в форме эллипсоида. Материал эллипсоида тоже однороден, но его вязкоупругие свойства отличаются от свойств материала всюду вне замыкания области $\nu \subset E_3$. Включение ν неразрывно связано с остальной частью этого материального пространства. Вплоть до “самого первого” нагружения никаких напряжений в теле нет и в любом состоянии на него не действуют массовые силы, так что напряжения в нем вызываются только поверхностными внешними силами, приложенными в бесконечно удаленных точках. При равновесии тела под действием таких сил в любой точке $\mathbf{x} \in E_3$ должно выполняться уравнение $\nabla \sigma = 0$. Воспользовавшись определяющим уравнением в уже известной нам форме (2.2) (с той разницей, что сейчас $N = 1$):

$$\sigma = (\mathbf{C}_0 + \delta \mathbf{C}) : \varepsilon, \quad \delta \mathbf{C} = (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)\theta(\nu) \quad (3.10)$$

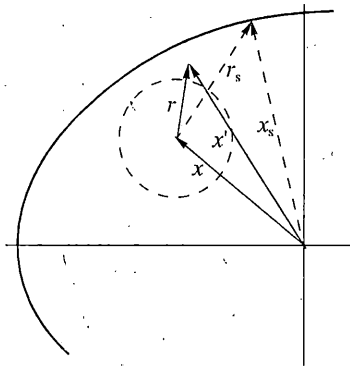
и внося это уравнение в уравнение равновесия $\nabla \sigma = 0$, получим

$$\nabla(\mathbf{C}_0 : \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{F} = 0, \quad \mathbf{F} = \nabla(\delta \mathbf{C} : \nabla \mathbf{u}) \quad (3.11)$$

Здесь учтено, что $2\varepsilon = \nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla$ и, вследствие симметрии тензора ε , $\mathbf{C}_0 : \varepsilon = \mathbf{C}_0 : \nabla \mathbf{u}$, $\delta \mathbf{C} : \varepsilon = \delta \mathbf{C} : \nabla \mathbf{u}$. Так как $\theta(\nu)$ – характеристическая функция области ν и \mathbf{F} определяется вторым из соотношений (3.11), поле этого вектора финитно и решение уравнения равновесия (3.11) представимо в виде свертки (3.1) (с дополнительным слагаемым вследствие действия внешних сил в бесконечном удалении) $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) + \int \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \mathbf{F}(\mathbf{x}') dV'$ или, внося сюда второе соотношение (3.11):

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) + \int \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \cdot \nabla \cdot (\delta \mathbf{C} : \nabla \mathbf{u}(\mathbf{x}')) dV' \quad (3.12)$$

С использованием тождества $\mathbf{A} \cdot \nabla \cdot \mathbf{B} = \nabla \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) - (\nabla \mathbf{A}) : \mathbf{B}$ интеграл в (3.12) представляется суммой двух интегралов, один из которых вследствие финитности и дивергентности подынтегрального выражения обращается в нуль, а второй при переносе символа дифференцирования с \mathbf{x}' на \mathbf{x} умножается на -1 . В соответствии с (3.10), кро-



Фиг. 1

ме того, этот интеграл по E_3 сводится к интегралу по области ν , занимаемой включением. В результате уравнение (3.12) принимает вид

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) \doteq \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) + \int_{\nu} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \nabla \mathbf{u}(\mathbf{x}') dV' \quad (3.13)$$

В любой не пересекающейся с ν области пространства E_3 поле тензора $\nabla \mathbf{G}$ есть функция класса C^∞ . Когда же точка наблюдения лежит внутри ν , согласно (3.3) это поле сингулярно – имеет особенность r^{-2} , которая, однако, устранима (поскольку в сферических координатах $dV = r^2 dr d\varphi d\theta$). Так, когда область ν имеет форму эллипсоида и точка наблюдения перемещается внутри этой области, интеграл

$$\int_{\nu} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' \quad (3.14)$$

линейно зависит от положения \mathbf{x} этой точки. С учетом этого и отмеченной в связи с (3.8) и (3.9) антисимметрии функция (3.9) из уравнения (3.13) элементарным образом извлекаются результаты Эшелби и почти все известные их обобщения, да и сама линейная зависимость от $\mathbf{x} \in \nu$ интеграла (3.14) является довольно простым следствием свойств тензора $\nabla \mathbf{G}$ и эллипсоидальности области интегрирования ν .

Действительно, фиксируем точку $\mathbf{x} \in \nu$ и пусть радиус-векторы \mathbf{x} и \mathbf{x}' откладываются из центра эллипсоида ν (фиг. 1). Через \mathbf{r} временно будет более удобно обозначить не $\mathbf{x} - \mathbf{x}'$, а противоположный вектор: $\mathbf{r} = \mathbf{x}' - \mathbf{x}$. Так как $\mathbf{a}_r \equiv r^{-1} \mathbf{r}$, при этом \mathbf{a}_r заменится на $-\mathbf{a}_r$, что в соответствие со свойствами тензора \mathbf{G}_1 (см. отмеченное по этому поводу после формулы (3.9)) повлечет умножение правых частей соотношений (3.8) и (3.9) на -1 . С учетом так измененного соотношения (3.8):

$$\int_{\nu} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' = - \int_0^{r_s} dr \int_{S_1} (\nabla_r \mathbf{G} - \mathbf{G}_r \mathbf{a}_r) ds_1 \quad (3.15)$$

где r_s – значение $r \equiv |\mathbf{r}|$ при положении конца вектора \mathbf{r} на поверхности эллипсоида, S_1 – единичная сфера с центром в точке \mathbf{x} (фиг. 1). Пусть \mathbf{T} – двухвалентный симметричный тензор, характеризующий эллипсоид

$$\mathbf{T} = a^{-2} \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1 + b^{-2} \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_2 + c^{-2} \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.16)$$

так что $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — орты главных осей эллипсоида и $\mathbf{x}_y \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{x}_y = 1$ — уравнение его поверхности (\mathbf{x}_y — вектор \mathbf{x}' в положении, когда его конец лежит на этой поверхности). Так как сейчас $\mathbf{r} = \mathbf{x}' - \mathbf{x}$ и потому $\mathbf{x}_y = \mathbf{r}_y + \mathbf{x}$, $\mathbf{x}_y \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{x}_y = 1 \Rightarrow (\mathbf{r}_y \mathbf{a}_r + \mathbf{x}) \cdot \mathbf{T} \cdot (\mathbf{r}_y \mathbf{a}_r + \mathbf{x}) = 1$. Это квадратное относительно r_y уравнение имеет только один неотрицательный корень, а именно

$$r_y = (\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{a}_r)^{-1} \left[-\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{x} + \left((\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{x})^2 - (\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{a}_r)(\mathbf{x} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{x} - 1) \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.17)$$

Поскольку $\mathbf{x}_y \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{x}_y - 1 = 0$, очевидно, что $\mathbf{x} \in \nu \Rightarrow \mathbf{x} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{x} - 1 \leq 0$. Поэтому подкоренное выражение в (3.17) при $\mathbf{x} \in \nu$ всегда положительно, а r_y в самом деле всегда имеет неотрицательное значение. Очевидно также, что уравнение (3.15) можно представить в виде

$$\int_{\nu} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\nu' = - \int_{s_1} (\nabla \cdot \mathbf{G}_r - \mathbf{G}_r \mathbf{a}_r) r_y ds_1 \quad (3.18)$$

Напомним еще раз, что тензор $\nabla \cdot \mathbf{G}_r - \mathbf{G}_r \mathbf{a}_r$ — функция на единичной сфере, антисимметричная относительно центра сферы (см. изложенное по поводу формулы (3.9)). В силу (3.17) r_y при каждом фиксированном $\mathbf{x} \in \nu$ — также функция на единичной сфере, состоящая из двух слагаемых, первое из которых тоже антисимметричная, а второе — симметричная относительно центра сферы функция. Произведение двух антисимметричных в этом смысле функций — симметричная функция, поэтому по внесению выражения (3.17) для r_y в (3.18) под знаком правого интеграла оказывается сумма симметричной и антисимметричной функций. Интеграл от последней по всей сфере равен нулю и в итоге получается, что

$$\int_{\nu} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\nu' = \mathbf{x} \cdot \mathbf{H} \quad \text{при } \mathbf{x} \in \nu \quad (3.19)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} \cdot \int_{s_1} (\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{a}_r)^{-1} \mathbf{a}_r (\nabla \cdot \mathbf{G}_r(\mathbf{a}_r) - \mathbf{G}_r(\mathbf{a}_r) \mathbf{a}_r) ds_1 \quad (3.20)$$

четырёхвалентный тензор, не зависящий от \mathbf{x} . В соответствии с этим и можно утверждать, что, когда область интегрирования в (3.14) имеет форму эллипсоида и точка наблюдения лежит в этой области, интеграл (3.14) линейно зависит от положения \mathbf{x} этой точки.

Отсюда и из уравнения (3.13) почти очевидным образом вытекает справедливость предложения, которое уместно называть теоремой Эшелби:

если линейно упругое (линейно вязкоупругое) пространство E_3 содержит неразрывно с ним связанное по границе $\partial \nu$ и однородное по своим свойствам включение $\nu \in E_3$ эллипсоидальной формы и находится в равновесии под действием таких внешних сил, при которых в отсутствие включения поле тензора напряжения в нем было бы однородным, то при действии этих сил однородным будет и напряженное состояние включения.

Когда материал хотя бы только включения или только остальной части $E_3 \setminus \nu$ тела не вполне упруг и обладает "памятью", условие теоремы о внешних силах должно выполняться не только в текущем его состоянии, но и в любой предшествующий этому состоянию момент процесса нагружения или деформирования тела. Отсюда следует, в частности, что в этом случае процесс нагружения тела должен быть квазистатическим. Учтем, далее, что \mathbf{u}_0 в (3.13) — вектор перемещения точек тела, вызванного действием внешних сил. Условие об однородности, в отсутствие включения, поля тензора напряжения может выполняться лишь тогда, когда однородное поле тензора $\nabla \mathbf{u}_0$.

Следовательно, в силу этого условия функцию $\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_0(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in E_3$ можно считать линейной $\mathbf{u}_0 = \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{x} = \mathbf{x} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty$, $\mathbf{x} \in E_3$. Если предположить, что во включении однородно и поле тензора $\nabla \mathbf{u}$, то и в (3.13) $(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \nabla \mathbf{u}$ можно вынести из-под знака интеграла, в соответствие с (3.19) оставшийся интеграл есть линейная функция \mathbf{x} и в результате из (1.13) получим

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot (\boldsymbol{\varepsilon}_\infty + \mathbf{H} : \mathbf{C}' : \nabla \mathbf{u}) \quad \mathbf{x} \in \nu, \quad \mathbf{C}' = \mathbf{C} - \mathbf{C}_0 \quad (3.21)$$

При независимости тензора $\nabla \mathbf{u}$ в правой части от \mathbf{x} отсюда следует, что $\nabla \mathbf{u}$ в ν не зависит от \mathbf{x} . Таким образом, при справедливости условий сформулированной выше теоремы предположение об однородности поля $\nabla \mathbf{u}$ во включении оправдывается уравнением (3.13), что и доказывает теорему. Эта теорема (в приведенной ее формулировке) справедлива и тогда, когда включение представляет собой (физически) нелинейно упругое или вязкоупругое тело, тело вязкоупругопластическое или с еще более сложной нелинейной реологией, возможной при геометрической линейности задачи [9, 10].

При изучении усадочных явлений в геле будет использован еще один вид задачи Эшелби – задача об остаточных напряжениях в теле с эллипсоидальным включением. Пусть линейно вязкоупругое пространство, содержащее неразрывно с ним связанное однородное упругопластическое включение $\nu \in E_3$ (и тоже однородное всюду вне замыкания области ν), не испытывает действия никаких внешних сил, но имеет остаточные напряжения из-за несовместности включения и остальной части тела. Это значит, что, если извлечь включение из матричного пространства и освободить их тем самым от взаимодействия, то вставить затем снова включение в матрицу можно лишь подходящим образом его деформировав путем приложения поверхностных сил (которые по вставлении включения станут внутренними силами). Пусть $\boldsymbol{\varepsilon}^p$ обозначает тензор этой дополнительной деформации. Если включение имеет форму эллипсоида, справедливы все другие отмеченные условия и поле тензора $\boldsymbol{\varepsilon}^p$ однородно, то однородно в ν и поле тензора напряжения.

В самом деле, теперь первое из соотношений (2.1) нужно записать так: $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^p)$, поэтому вместо (2.2) будем иметь

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C}_0 : \boldsymbol{\varepsilon} + (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) \boldsymbol{\theta}(\nu) : \boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^p \boldsymbol{\theta}(\nu)$$

и, внося это соотношение в уравнение равновесия $\nabla \boldsymbol{\sigma} = 0$, уже известным путем вместо (3.13) получим уравнение

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \int \nabla G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C}' : \nabla \mathbf{u}(\mathbf{x}') - \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^p) dV', \quad \mathbf{C}' = \mathbf{C} - \mathbf{C}_0 \quad (3.22)$$

(в отличие от (3.13), в частности, справа здесь нет слагаемого вне интеграла – вследствие отсутствия внешних сил). Поле тензора $\boldsymbol{\varepsilon}^p$ однородно по условию, если допустить, что в ν однородно и поле $\nabla \mathbf{u}$, снова получим, что при этом $\nabla \mathbf{u}$ однородно в ν и в силу основного уравнения – сейчас уравнения (3.22). Разумеется, опять должна учитываться линейная зависимость интеграла (3.14) от $\mathbf{x} \in \nu$. Поскольку $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^p)$, при однородности в ν поля $\nabla \mathbf{u}$ (а потому и поля $\boldsymbol{\varepsilon} = \text{symm } \nabla \mathbf{u}$) будет однородным и напряженное состояние включения.

4. Эффективные вязкоупругие свойства геля. Как уже отмечалось, полученный холодным выпариванием мелкодисперсной взвеси гель будем рассматривать как двухфазный матричный композит, включениями в котором служат твердые частицы взвеси. По причинам, которые были указаны там же в п. 1, эти частицы будем считать упругими телами, всю остальную часть геля – линейной вязкоупругой средой. Фиксируем какую-либо точку композита и выделим представительную ее окрестность V (см. п. 2). Если эта точка не лежит на поверхности тела, то, в соответствие с определением окрестности V , материал композита в ней находится в макрооднород-

ном состоянии и потому V можно считать частью неограниченного тела, которое обладает эффективными свойствами рассматриваемого композита. Внутри же V содержит $N \gg 1$ включений, которые по условию суть упругие тела в линейно вязкоупругом матричном материале. При этом справедливы соотношения такого же, как и (2.2), вида:

$$\boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{C}_0 + \delta\mathbf{C}) : \boldsymbol{\varepsilon}, \quad \delta\mathbf{C} = \sum_{m=1}^N (\mathbf{C}_m - \mathbf{C}_0)\theta(v_m) \quad (4.1)$$

Внося эти соотношения в уравнение равновесия $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0$, вполне аналогичным приведенному в случае $N = 1$ к уравнению (3.13) путем теперь получим

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) + \sum_{m=1}^N \int_{V_m} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C}_m - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}') dV' \quad (4.2)$$

Выделив какое-либо типичное включение v_n и точку $\mathbf{x} \in v_n$ в этом включении, перестроим уравнение (4.2) следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{x}) = & \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) + \int_{V_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C}_n - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}') dV' + \\ & + \sum_{m=1}^N \int_{V_m} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C}_m - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}') dV', \quad \mathbf{x} \in v_n \end{aligned} \quad (4.3)$$

где сумма выделенного интеграла уже не содержит. При $\mathbf{x} \in v_n$ для не слишком близких к выделенному включений — фактически для большинства, входящих в V , — будет $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \gg |\mathbf{x}'|$. Это дает основание заменить под знаком интеграла в слагаемых суммы в (4.3) тензор $\boldsymbol{\varepsilon}$ средним по включению его значением. Приняв, кроме того, как и ранее (см. вывод соотношения (2.7)), что эти средние одинаковы для всех включений в V и что одинаковы упругие свойства включений (и потому $\mathbf{C}_m - \mathbf{C}_0 = \mathbf{C} - \mathbf{C}_0$ для всех m), из (4.3) получим

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{x}) = & \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) + \int_{v_m} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{x}') dV' + \\ & + \left(\sum_{m=1}^N \int_{V_m} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' \right) : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \langle \boldsymbol{\varepsilon} \rangle_n, \quad \mathbf{x} \in v_n \end{aligned} \quad (4.4)$$

Вследствие близкого к равномерному распределению включений в V входящую в (4.4) сумму интегралов в удовлетворительном приближении можно представить следующим образом:

$$\sum_{m=1}^N \int_{V_m} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' = c_V \int_{V \setminus v_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' \quad (4.5)$$

— это означает, что материал включений в $V \setminus v_n$ (области V за вычетом выделенной подобласти v_n) как бы равномерно распределяется всюду по $V \setminus v_n$ с плотностью c_V . Учтем, что

$$\int_{V \setminus v_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' = \int_V \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' - \int_{v_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' \quad (4.6)$$

и что размеры области V существенно превышают размеры типичного включения. Превышают в такой мере, что за представительную окрестность V можно взять целиком пространство E_3 , по условию заполненное рассматриваемым композитом. При этом первый из интегралов справа в (4.6) обратится в нуль. Справедливость такой регуляризации этого интеграла при расширении области интегрирования до совпадающей с E_3 нетрудно понять, вернувшись к уравнению (3.13). Действительно, когда включение указанным образом расширяется и как бы "вытесняет" матричный материал из E_3 , упругое пространство E_3 становится однородным и при задании на его границе такой деформации ϵ_∞ , что $\mathbf{u}_0(\mathbf{x}) = \epsilon_\infty \cdot \mathbf{x}$, $\mathbf{x} \in E_3$, деформация пространства должна быть однородной. Это возможно только тогда, когда в (3.13) $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}_0(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in E_3$ и, следовательно, когда входящий в (3.13) интеграл (не отличающийся в данном контексте от первого интеграла в правой части (4.6) при $v = E_3$ обращается в нуль.

Внося с учетом этого обстоятельства (4.6) в (4.5), а результат – в (4.4), получим

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}_0(\mathbf{x}) - c_V \left(\int_{v_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' \right) : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \langle \epsilon \rangle_n + \int_{v_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \epsilon(\mathbf{x}') dV', \quad \mathbf{x} \in v_n \quad (4.7)$$

В дальнейшем включения будем считать сферическими. Тем самым область интегрирования в (4.7) – шар, и по доказанному в п. 3 (предложение, сформулированное сразу после соотношений (3.19), (3.20)) интеграл во втором из слагаемых правой части (4.7) – линейная функция \mathbf{x} , а поэтому линейной функцией \mathbf{x} будет и все целиком это слагаемое, согласно (3.19) представимое в виде

$$c_V \left(\int_{v_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') dV' \right) : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \langle \epsilon \rangle_n = c_V \mathbf{x} \cdot \mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \langle \epsilon \rangle_n \quad (4.8)$$

Как и ранее, линейно зависеть от \mathbf{x} должно также первое слагаемое в (4.7) $\mathbf{u}_0(\mathbf{x}) = \epsilon_\infty \cdot \mathbf{x}$, $\mathbf{x} \in E_3$, причем сейчас, в силу условия о макрооднородности рассматриваемого композита, занимающего целиком E_3 , $\epsilon_\infty = \langle \epsilon \rangle$ – только при этом среднее $\langle \epsilon \rangle$ по ограниченной представительной окрестности любой точки композита будет одним и тем же для всех точек $\mathbf{x} \in E_3$, что и означает макрооднородность композита. В результате из (4.7) имеем

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \langle \epsilon \rangle \cdot \mathbf{x} - c_V \mathbf{x} \cdot \mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \langle \epsilon \rangle_n + \int_{v_n} \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \epsilon(\mathbf{x}') dV' \quad (4.9)$$

В силу этого уравнения при отсутствии в нем интеграла деформация тела была бы однородной. Вместе с принятым условием о форме области v_n это значит, что выполняются все условия теоремы Эшелби (п. 3), на основании которой деформация включения v_n однородна и потому совпадает со средним своим значением $\langle \epsilon \rangle_n$. Поэтому, дифференцируя обе части (4.9) по \mathbf{x} , получим

$$\langle \epsilon \rangle_n = \langle \epsilon \rangle + (1 - c_V) \mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : \langle \epsilon \rangle_n \quad (4.10)$$

Отсюда следует, что

$$[\mathbf{J} - (1 - c_V) \mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)] : \langle \epsilon \rangle_n = \langle \epsilon \rangle \quad (4.11)$$

где \mathbf{J} – такой четырехвалентный тензор, что $\mathbf{J} : \mathbf{A} = \mathbf{A} : \mathbf{J} = \text{simm } \mathbf{A}$ для любого двухвалентного тензора \mathbf{A} (см. (5.4)). В соответствие с определением (2.6) оператора Λ , заведомо имеющего обратный, будет $\Lambda^{-1} : \langle \epsilon \rangle_n = \langle \epsilon \rangle$. Отсюда и из (4.11):

$$\Lambda = [\mathbf{J} - (1 - c_V)\mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)]^{-1} \quad (4.12)$$

Остается внести это соотношение в соотношение (2.7). В результате получим

$$\mathbf{C}_{\text{eff}} = \mathbf{C}_0 + c_V(\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) : [\mathbf{J} - (1 - c_V)\mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0)]^{-1} \quad (4.13)$$

Это соотношение только обозначениями отличается от соотношения для тензора эффективных модулей упругости матричного композита с эллипсоидальными включениями, полученного в [5] (формула (5.5.27) в [5]). Но в [5] вместо интегрального уравнения (4.2) для перемещений роль исходного играет уравнение для деформаций, получающееся дифференцированием (4.2) по \mathbf{x} (с внесением производной под знак интеграла) и содержащее интегральные свертки обобщенных функций, не представимые при помощи обычных интегралов. Поэтому приходится уделять внимание вопросам регуляризации существенно сингулярных интегралов, которые хотя и не влекут больших затруднений, но в какой-то мере заслоняют простую природу соотношения (4.13) – как позволяет видеть приведенный выше его вывод, это уравнение нетрудно получить совсем без использования элементов теории обобщенных функций. Приведенный вывод соотношения (4.13) позволяет также яснее видеть пути уточнения этого соотношения. Так, можно отказаться от использования приближенного равенства (4.5), а учитывая, что для подавляющего большинства включений в окрестности V выделенного, при $\mathbf{x} \in v_n$, будет $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_n| \ll |\mathbf{x}|$, под знаком интегралов во входящей в (4.4) их сумме заменить \mathbf{x} на \mathbf{x}_n . Поскольку при этом упомянутая сумма снова не зависит от \mathbf{x} , сохраняется возможность использования теоремы Эшелби. Вместе с тем оказывается возможным учесть локализацию включений в представительной области V и в итоге, как можно показать, получить заметно более точный вариант метода эффективного поля. Однако при этом получается и значительно более громоздкое соотношение для тензора \mathbf{C}_{eff} . Поэтому в дальнейшем ограничимся использованием соотношения (4.13).

5. Вычисление эффективных свойств. Напомним, что материал вне включений рассматриваемого матричного композита есть основания считать линейно вязкоупругим материалом (п. 1). Есть все основания считать его и изотропным. Будем считать изотропными и включения, так что в соотношениях (2.1):

$$\mathbf{C} = 2\mu\mathbf{J} + \lambda\mathbf{J}_*, \quad \mathbf{C}_0 = 2\mu_0\mathbf{J} + \lambda_0\mathbf{J}_* \quad (5.1)$$

где μ, λ – постоянные Ламе (μ – модуль упругости при сдвиге, $\lambda = 2\mu\nu(1 - 2\nu)^{-1}$, ν – коэффициент Пуассона), μ_0, λ_0 – соответствующие операторы вязкоупругости: для любой кусочно-непрерывной функции времени $f = f(t)$, $t \in [0, \infty)$:

$$(\mu_0 f)(t) = \mu_1 \left(f(t) - \int_0^t M(t-t')f(t')dt' \right), \quad (\lambda_0 f)(t) = \lambda_1 \left(f(t) - \int_0^t L(t-t')f(t')dt' \right) \quad (5.2)$$

здесь μ_1, λ_1 – постоянные (точнее – функции “возраста” материала). В силу принципа затухающей памяти [11] $M = M(t)$ и $L = L(t)$ – строго убывающие функции. Эти функции можно считать также гладкими, так что $M'(t) < 0$ и $L'(t) < 0$ для любого $t > 0$. При справедливости принципа Онгагера оператор v_0 , соответствующий коэффициенту Пуассона, определяется через μ_0 и λ_0 – из (5.2) в применении к одноосному растяжению получается, что

$$v_0 = \frac{\lambda_0}{2(\lambda_0 + \mu_0)} \Leftrightarrow \lambda_0 = 2 \frac{v_0 \mu_0}{1 - 2v_0} \quad (5.3)$$

Через \mathbf{J} , \mathbf{J}_* в (5.1) обозначены изомеры четырехвалентного тензора $\Pi (= \mathbf{I} \otimes \mathbf{I}$, где \mathbf{I} – единичный двухвалентный тензор), определяемые следующим образом: если \mathbf{a}_i , $i = 1, 2, 3$ – векторы ортонормированного базиса, то

$$\mathbf{J}_* = \Pi = \mathbf{a}_i \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \mathbf{a}_j, \quad \mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \mathbf{a}_j \mathbf{a}_i) \quad (5.4)$$

В силу этих определений $\mathbf{J}_* : \mathbf{A} = \mathbf{A} : \mathbf{J}_* = (\text{tr } \mathbf{A})\mathbf{I}$, $\mathbf{J} : \mathbf{A} = \mathbf{A} : \mathbf{J} = \text{simm } \mathbf{A}$ для любого двухвалентного тензора \mathbf{A} ($\text{simm } \mathbf{A}$ – симметричная его часть); эти соотношения сами могут служить определением тензоров \mathbf{J}_* и \mathbf{J} . Могут служить в этом качестве также следующие равенства, вытекающие из (5.4):

$$\mathbf{J}_* : \mathbf{J}_* = 3\mathbf{J}_*, \quad \mathbf{J}_* : \mathbf{J} = \mathbf{J} : \mathbf{J}_* = \mathbf{J}_*, \quad \mathbf{J} : \mathbf{J} = \mathbf{J} \quad (5.5)$$

Напомним, далее, что для изотропной упругой или вязкоупругой среды тензор $\mathbf{G}_r = \mathbf{G}(\mathbf{a}_r)$ в соотношении (3.3) для тензора Грина \mathbf{G} определяется соотношением (3.4). Принимая во внимание, что

$$\frac{\partial}{\partial r} \mathbf{a}_r = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{a}_r = \sin \theta \mathbf{a}_\varphi, \quad \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{a}_r = \mathbf{a}_\theta \quad (5.6)$$

и пользуясь определением производной $\nabla \cdot ()$ в касательном расслоении единичной сферы, из (3.4) получим

$$\nabla \cdot \mathbf{G} = (16\pi\mu_0(1 - \nu_0))^{-1}(\mathbf{a}_\theta \mathbf{a}_r \mathbf{a}_\theta + \mathbf{a}_r \mathbf{a}_\theta \mathbf{a}_\theta + \mathbf{a}_r \mathbf{a}_\varphi \mathbf{a}_\varphi) \quad (5.7)$$

а также

$$\begin{aligned} & \mathbf{a}_r \nabla \cdot \mathbf{G} - \mathbf{a}_r \mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_r = \\ & = (16\pi\mu_0(1 - \nu_0))^{-1}(\mathbf{a}_\theta \mathbf{a}_r \mathbf{a}_r \mathbf{a}_\theta + \mathbf{a}_r \mathbf{a}_\varphi \mathbf{a}_r \mathbf{a}_\varphi + \mathbf{a}_r \mathbf{a}_r \mathbf{I} - (3 + 4\nu) \mathbf{a}_r \mathbf{I} \mathbf{a}_r - 2 \mathbf{a}_r \mathbf{a}_r \mathbf{a}_r \mathbf{a}_r) \end{aligned} \quad (5.8)$$

(из вывода соотношений (3.12)–(3.20) видно, что в них и, следовательно, в соотношениях п. 4 входит тензор Грина матричного материала, который в соответствии с принятыми условиями (см. п. 1) есть линейно вязкоупругая среда. Поэтому в (5.7) и (5.8) входят не постоянные упругости, а соответствующие – определяемые соотношениями (5.2); (5.3) – операторы вязкоупругости). Когда эллипсоид вырождается в сферу, согласно (3.16) тензор \mathbf{T} превращается в шаровой тензор $\mathbf{T} = R^{-2}\mathbf{I}$. При этом $\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{a}_r = R^{-2}$ и можно видеть из (3.20), что тензор \mathbf{H} от R не зависит. Для сферы S_1 единичного радиуса $ds_1 = \sin \theta d\varphi d\theta$ и, учитывая это и внося в (3.20) $\mathbf{T} = R^{-2}\mathbf{I}$, $(\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{a}_r)^{-1} = R^2$ и соотношение (5.8), в котором предварительно орты \mathbf{a}_r , \mathbf{a}_φ , \mathbf{a}_θ нужно представить при помощи (3.5) через орты \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 прямоугольной декартовой системы координат, получим

$$\mathbf{H} = (30\mu_0(1 - \nu_0))^{-1}(\mathbf{J}_* - 2(4 - 5\nu_0)\mathbf{J}) \quad (5.9)$$

Используя (5.1), (5.9) и принимая во внимание (5.5), будем иметь

$$\begin{aligned} & \mathbf{J} - (1 - c_V)\mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_0) = \\ & = (30\mu_0(1 - \nu_0))^{-1} \{ [30\mu_0(1 - \nu_0) + 4(1 - c_V)(4 - 5\nu_0)(\mu - \mu_0)] \mathbf{J} + \\ & + (1 - c_V)[5(1 - 2\nu_0)(\lambda - \lambda_0) - 2(\mu - \mu_0)] \mathbf{J}_* \} \end{aligned} \quad (5.10)$$

В соотношение (4.18) входит тензор, обратный даваемому этим соотношением. Для получения этого обратного тензора нужно учесть линейную независимость тензоров \mathbf{J} и \mathbf{J}_* и то, что для четырехвалентных тензоров, симметричных внутри первой и второй пары координатных индексов, роль единичного тензора играет тензор \mathbf{J} : для любого четырехвалентного невырожденного тензора \mathbf{B} с упомянутой симметрией $\mathbf{B} : \mathbf{B}^{-1} = \mathbf{B}^{-1} : \mathbf{B} = \mathbf{J}$. Поэтому если A и B – скалярные коэффициенты при тензорах,

соответственно, \mathbf{J} и \mathbf{J}_* в правой части (5.10) и x, y – такие же коэффициенты в разложении по \mathbf{J} и \mathbf{J}_* тензора, обратного тензору (5.10), то

$$(\mathbf{A}\mathbf{J} + \mathbf{B}\mathbf{J}_*) : (x\mathbf{J} + y\mathbf{J}_*) = \mathbf{J} \quad (5.11)$$

Раскрывая здесь скобки с учетом (5.5) и принимая во внимание еще раз линейную независимость \mathbf{J} и \mathbf{J}_* , получим $x = A^{-1}$, $y = -BA^{-1}(A + 3B)^{-1}$. Построив таким путем разложение по \mathbf{J} и \mathbf{J}_* тензора, обратного тензору (5.10), внося это разложение в соотношение (4.13) и используя еще раз (5.1), из (4.13) будем иметь

$$2\mu_{\text{eff}}\mathbf{J} + \lambda_{\text{eff}}\mathbf{J}_* = 2\mu_0\mathbf{J} + \lambda_0\mathbf{J}_* + 15(1 - \nu_0)\mu_0 c_V \alpha^{-1} \times \\ \times \left\{ 2\mathbf{J} + [(\lambda - \lambda_0)(\mu - \mu_0)^{-1} + \beta\gamma(1 - c_V)(2\alpha + 3(1 - c_V)\beta)^{-1}]\mathbf{J}_* \right\} \quad (5.12)$$

$$\alpha = 15(1 - \nu_0)\mu_0(\mu - \mu_0)^{-1} + 2(1 - c_V)(4 - 5\nu_0)$$

$$\beta = 5(1 - 2\nu_0)(\lambda - \lambda_0)(\mu - \mu_0)^{-1} - 2 \quad (5.13)$$

$$\gamma = 2 + 3(\lambda - \lambda_0)(\mu - \mu_0)^{-1}$$

Из соотношения (5.12) следует, что

$$\mu_{\text{eff}} = (1 + 15(1 - \nu_0)c_V\alpha^{-1})\mu_0 \quad (5.14)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0 + 15(1 - \nu_0)c_V\alpha^{-1}\mu_0[(\lambda - \lambda_0)(\mu - \mu_0)^{-1} + \beta\gamma(1 - c_V)(2\alpha + 3(1 - c_V)\beta)^{-1}] \quad (5.15)$$

Для композита с такой малой концентрацией c_V включений, что взаимным их влиянием можно пренебречь (что равносильно пренебрежению числом $c_V \ll 1$ в множителе $1 - c_V$, входящем в (5.12), (5.13) и (5.14), (5.15)) из (5.13) получим $\alpha = 15(1 - \nu_0)(\mu - \mu_0)^{-1}\mu_0 + 2(4 - 5\nu_0)$. По внесении этого соотношения в (5.14) последнее сводится к соотношению

$$\mu_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{15(1 - \nu_0)(\mu - \mu_0)}{(7 - 5\nu_0)\mu_0 + 2(4 - 5\nu_0)\mu} c_V \right) \mu_0 \quad (5.16)$$

Для случая упругих матрицы и включений это соотношение давно известно – впервые получено в 1947 г. [12]. Известная и многократно проверенная формула в этом случае получается и для эффективного модуля объемной упругости $K_{\text{eff}} = \frac{1}{3}(\mu_{\text{eff}} + \lambda_{\text{eff}})$.

С другой стороны при $c_V = 1$ из (5.13)–(5.15) следует, что $\mu_{\text{eff}} = \mu$ и $\lambda_{\text{eff}} = \lambda$, как и должно быть, когда материал включений заполняет все тело. Это не означает, что соотношения (5.13)–(5.15) пригодны при любой возможной концентрации включений, но дает основания считать, что они в достаточной мере удовлетворительны в более широком интервале значений c_V , чем классическая формула (5.16).

Так как матричный материал композита представляет собой вязкоупругую среду, с повышением скорости деформирования сопротивление деформации заметно возрастает. При предельно быстрых процессах деформации, называемых обычно мгновенными, интегральным членом в формулах (5.2) можно пренебречь и считать μ_0 и λ_0 просто числами. Даже при мгновенных процессах модули μ_0 и λ_0 во много раз меньше модулей твердых частиц влажного геля. Поэтому имеет смысл положить $\mu_0/\mu = 0$ и $\lambda_0/\lambda = 0$ и, соответственно, $\mu = \lambda = \infty$, т.е. считать твердые частицы абсолютно твердыми (это не значит, конечно, что абсолютно твердым будет и скелет, состоящий из твердых частиц и химических упругих связей между ними в местах, где твердые час-

тицы достаточно близки друг к другу). Заметим, что $\lambda/\mu = 2\nu/(1 - 2\nu)$ и потому $\lambda/\mu = 1$ при $\nu = 0.25$. Принимая, что $\lambda = \mu = \infty$ и $\lambda/\mu = 1$ из (5.13)–(5.15) будем иметь

$$\begin{aligned}\mu_{\text{eff}} &= \left(1 + \frac{15(1 - \nu_0) c_V}{2(4 - 5\nu_0)1 - c_V}\right)\mu_0 \\ \lambda_{\text{eff}} &= \left(1 + \frac{3(1 - 2\nu_0)(48 - 35\nu_0) c_V}{20\nu_0(4 - 5\nu_0)1 - c_V}\right)\lambda_0\end{aligned}\quad (5.17)$$

При получении второй из этих формул учтено также, что, согласно (5.3), $\lambda_0 = 2\mu_0\nu_0(1 - 2\nu_0)^{-1}$.

6. Старение влажного геля. Как уже отмечалось, в начале процесса сушки керамический композит обладает существенно нестабильными вязкоупругими свойствами, которые заметно изменяются со временем при практически полном отсутствии внешних воздействий. Это изменение обусловливается следующими внутренними процессами. Во-первых, хотя свободная жидкость, в геле по окончании выпаривания не образует связанной фазы и объемная ее доля редко превышает 3–5%, эта жидкость участвует в химических процессах: многие из входящих в ее состав ионов, диффундируя по теперь уже узким (нанометрических размеров) каналам от мест локализации капельных количеств жидкости, связываются химически активными участками поверхности каналов, одновременно многие ионы в ходе диффузии сцепляются друг с другом и образуют ионные кластеры большего размера, застревающие в этих каналах. К ним присоединяются новые такие ионы и ионные кластеры, так что постепенно поры в скелете “зарастают” в результате процессов сходных с полимеризацией, причем в пределе или исчезают совсем, или образуют не связанную систему пор диаметром в 1–5 нм во внескелетном веществе. Процессы такого рода продолжают и после предельного уменьшения пор. Увеличивая молекулярную массу составляющих матричный материал веществ, эти процессы увеличивают и времена релаксации – матричный материал делается все более твердообразным. Твердеет при этом и композит в целом. Разумеется, некоторая часть ионов жидкой фазы при сушке влажного геля выходит из него в окружающее тело пространство, что, строго говоря, тоже вносит вклад в твердение геля. Есть основания считать, что этот процесс играет меньшую роль, чем только что упомянутые “химические” причины твердения. Но для основательной оценки этой роли надо детально рассмотреть диффузию матричного материала в керамическом композите. Однако такое рассмотрение сильно увеличило бы объем данной статьи и должно быть предметом специального исследования. Пока же нам придется просто принять, что изменение c_V в процессе твердения геля при его сушке невелико и им можно пренебречь.

Положим, кроме того, что оператор ν_0 вязкоупругости матричного материала, соответствующий коэффициенту Пуассона, имеет всегда пренебрежимый интегральный член (совпадает со своей определяющей “мгновенное” отношение поперечной к продольной деформации частью ν_1). Тогда

$$2\mu_1/K_1 = 3(1 - 2\nu_0)/(1 + \nu_0). \quad (6.1)$$

где μ_1 , согласно (5.2) – мгновенная же часть оператора μ_0 сдвига, K_1 – мгновенная часть оператора K_0 объемного расширения – сжатия, так что

$$\text{tr } \sigma = 3K_0 \text{tr } \varepsilon, \quad K_0 = \frac{2(1 + \nu_0)}{3(1 - 2\nu_0)}\mu_0 \quad (6.2)$$

откуда при $\mu_0 = \mu_1$, $K_0 = K_1$ и имеем (6.1). Вследствие отмеченных механохимических процессов в геле значение $\nu_0 \equiv \nu_1$ изменяется с течением времени, причем для того, чтобы охарактеризовать это изменение нет нужды глубоко вдаваться в существо вызывающих его процессов. Действительно, введем обычное для теории твердеющих с течением времени материалов понятие возраста материала [13], который будем обо-

значать τ . Строго говоря, возраст отличается от “обычного” времени только началом отсчета. За начало отсчета τ примем момент начала свободной выдержки (сушки) влажного геля. В этот момент сопротивление внескелетного материала тела сдвигу даже при быстрых нагружениях мало отличается от сопротивления сдвигу капельной жидкости и можно положить $\mu_1/K_1 = 0$. В силу (6.1) при этом $v_0 = 1/2$. При полном же затвердевании геля, которое, строго говоря, будет иметь место при $\tau = \infty$, отношение μ_1/K_1 должно стать ≈ 0.2 . Соотношение

$$v_0 = \frac{5A + 4\tau}{10(A + \tau)} \quad (6.3)$$

достаточно близко отвечает этим условиям: при $\tau = 0$ дает $v_0 = 0.50$, при $\tau = \infty - v_0 = 0.40$, что в силу (6.1) соответствует $\mu_1/K_1 = 0.21$. Из (6.1) и (6.3):

$$\mu_1 = 3K_1 \frac{\tau}{15A + 14\tau} \quad (6.4)$$

Как и модуль K_1 , постоянная $A > 0$ должна определяться из эксперимента. При помощи (6.3) нетрудно проверить, что при значениях A порядка 10^5 с и меньших отношение μ_1/K_1 становится практически слабо зависящим от τ уже при $\tau \geq 6 \times 10^5$ с (т.е. примерно за неделю), что в случае изотермической сушки в условиях изотермической сушки в условиях температуры $\approx 20^\circ\text{C}$ существенно противоречит эксперименту. При значениях же A порядка 10^7 (и больших) μ_1/K_1 практически линейно зависит от τ на чрезмерно большом интервале значений начальных значений τ . Поэтому при вычислениях в дальнейшем примем, что $A = 10^6$ с. Подчеркнем, что речь идет о твердении при постоянной и близкой к 20°C температуре. Для других условий иными должны быть и значения A , когда же процесс сушки нельзя считать изотермическим параметр A должен быть функцией температуры.

Отметим также, что для широкого класса низкомолекулярных органиков и полимеров небольшой молекулярной массы значения модуля K_1 объемного расширения-сжатия лежат в пределах 2–4 МПа [18]. Но вместо среднего значения в 3 МПа при вычислениях далее примем $K_1 = 1.5 \times 10^3$ МПа. Дело в том, что матричный материал керамических композитов (а характеристиками свойств упругости этого материала, напомним, служат μ_1 и K_1) обычно обладает пористостью с типичным размером пор 1–5 нм (иногда и большего размера). При получении соотношений (5.12)–(5.17) эта уже упоминавшаяся пористость не учитывалась (поскольку поры такого размера малы в сравнении с размерами включений в рассматриваемом композите), но при определении μ_1 и K_1 ее нужно принимать во внимание. Для этого необходимо рассмотреть как матричный композит (с “включениями” – порами) сам упомянутый матричный материал и воспользоваться теми же соотношениями (5.13)–(5.15), положив в них $\mu = \lambda = 0$. Таким путем для эффективного (отражающего пористость матричного материала) значения K_1 и получается поправочный коэффициент ≈ 0.5 .

Остается конкретизировать интегральную часть оператора μ_0 , определяемого первым из соотношений (5.2) (установить “конструкцию” ядра $M = M(t)$ интегральной свертки в (5.2); вследствие (5.3) тем самым будет решена и такая же задача для оператора λ_0). При помощи эксперимента эта задача решается разными путями – на базе молекулярной спектроскопии, путем изучения пиков внутреннего трения в рассматриваемом веществе и некоторыми другими способами [14, 15]. Есть и надежный метод чисто теоретического решения – метод Р. Кубо [16, 17]. Основная идея этого статистико-физического метода весьма прозрачна и состоит в том, что задается соответствующая причинам неравновесия системы “возмущающая добавка” к гамильтониану в ансамбле Гиббса и построению затем путем последовательных приближений функций распределения для неравновесного ансамбля образов системы в фазовом ее пространстве. Это возможно не для всякого термодинамически неравновесного процесса, но релаксационные процессы в полимерах заведомо входят в сфе-

ру действия метода Кубо [16, 17]. Для системы, имеющей на атомном уровне конечное число степеней свободы, первые приближения по методу Кубо всегда приводят к ядру оператора сдвига в виде конечной суммы экспоненциальных функций:

$$M(t) = \sum_{k=1}^q b_k \exp(-h_k t) \quad (6.5)$$

Конечно, число q здесь может быть очень большим. Такую форму ядра обычно используют и для интерпретации экспериментальных данных, причем для полимеров обычно оказывается возможным обойтись в (6.5) числом слагаемых, не превышающим пяти [14, 15]. Но в нашем случае даже при таких q дело сильно осложняется необходимостью принять во внимание влияние твердения. В процессе твердения времена релаксации увеличиваются и потому числа h_k , обратно пропорциональные временам релаксации, должны зависеть от возраста $h_k = h_k(\tau)$. Но для обоснованной конкретизации этих функций требуется знание многих тонких деталей кинетики химических реакций, влекущих твердение влажного геля. Несмотря на заметные успехи в изучении таких реакций в последние годы, состояние знаний о них пока еще оставляет много простора для домыслов. Чтобы избежать сложностей, не обеспеченных достаточно надежным обоснованием, ограничимся пока случаем, когда в (6.5) $q = 1$ и, тем самым, когда (6.5) сводится к функции

$$M(t) = b \exp(-ht) \quad (6.6)$$

а функцию $h = h(t)$ заменим некоторым средним ее значением h_0 . Это значение выберем из условия совпадения μ_{eff} с экспериментальным значением модуля сдвига при одном из значений τ . По степени совпадения μ_{eff} с экспериментальными данными при других значениях возраста можно будет судить о качестве используемого приближения.

Пусть $\text{dev} \sigma$ и $\text{dev} \varepsilon$ – девиатор тензора напряжения σ и тензора деформации: $\text{dev} \sigma = \sigma - 3^{-1} \text{tr}(\sigma) \mathbf{I}$, $\text{dev} \varepsilon = \varepsilon - 3^{-1} \text{tr}(\varepsilon) \mathbf{I}$. Напомним, что, по определению тензора \mathbf{C}_{eff} (п. 2), $\langle \sigma \rangle = \mathbf{C}_{\text{eff}} : \langle \varepsilon \rangle$ и что, в соответствие с изотропией макроскопических (эффективных) свойств рассматриваемого композита, $\mathbf{C}_{\text{eff}} = 2\mu_{\text{eff}} \mathbf{J} + \lambda_{\text{eff}} \mathbf{J}_*$ (п. 5). Поэтому

$$\langle \sigma \rangle = 2\mu_{\text{eff}} \langle \varepsilon \rangle + \lambda_{\text{eff}} \text{tr} \langle \varepsilon \rangle \mathbf{I} \quad (6.7)$$

откуда

$$\text{dev} \langle \sigma \rangle = 2\mu_{\text{eff}} \text{dev} \langle \varepsilon \rangle \quad (6.8)$$

(вследствие линейности операции “взятия следа” $\langle \text{tr} \varepsilon \rangle = \text{tr} \langle \varepsilon \rangle$, а потому и $\langle \text{dev} \varepsilon \rangle = \text{dev} \langle \varepsilon \rangle$). Внося в соотношение (5.17) для μ_{eff} определение (5.2) оператора μ_0 и соотношения (6.3) и (6.4), получим

$$\mu_{\text{eff}} = 3K_1 \frac{\tau}{15A + 14\tau} \left(1 + \frac{3(5A + 6\tau) c_V}{2(3A + 4\tau)(1 - c_V)} \right) (1 - M_*) \quad (6.9)$$

где M_* – интегральный оператор

$$(M_* f)(t) = \int_0^t M(t-t') f(t') dt' \quad (6.10)$$

и $\mathbf{1}$ – единица алгебры таких операторов: $(\mathbf{1}f)(t) = f(t)$. Заметим, что сушка композита протекает практически в отсутствие внешних сил и что в силу (6.8) $\text{dev} \langle \sigma \rangle \equiv 0 \Leftrightarrow \text{dev} \langle \varepsilon \rangle \equiv 0$. Допустим, что в некоторый момент $t_1 > t_0$ после начала процесса сушки композит подвергается практически мгновенной малой макрооднородной сдвиговой деформации,

которая затем поддерживается неизменной. При этом оператор M_* для $t \geq t_1$ сводится к следующей функции времени:

$$M_*(t) = \int_{t_1}^t M(t-t') dt' \quad (6.11)$$

Отсюда, когда ядро определяется соотношением (6.6) (при $h = h_0 = \text{const}$):

$$M_*(t) = bh^{-1} [1 - \exp(-h_0(t-t_1))] \quad (6.12)$$

Оператор M_* и, следовательно, функция (6.11) характеризуют свойства матричного материала композита – входящий во второе из соотношений (5.1) оператор μ_0 согласно (5.2) и (6.10) можно представить в виде $\mu_0 = \mu_1(1 - M_*)$. Этот материал ни в состоянии влажного геля, ни как угодно позднее не является, строго говоря, твердым телом, так как в результате релаксации при фиксированной деформации сдвига напряжения должны в конце концов обращаться в нуль. Согласно (6.8) это значит, что при фиксированном $\text{dev}\langle \epsilon \rangle$ и $t \rightarrow \infty$ должен обратиться в нуль модуль μ_0 , что в силу (6.9), в свою очередь, может произойти лишь при обращении в нуль при $t \rightarrow \infty$ множителя $1 - M_*$. В соответствии с (6.12) этот множитель сейчас сводится к функции $1 - bh^{-1} [1 - \exp(-h_0(t-t_1))]$, которая стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$ лишь тогда, когда $bh^{-1} = 1$. По замене в (6.9) оператора $1 - M_*$ этой функцией с $bh^{-1} = 1$ получается соотношение

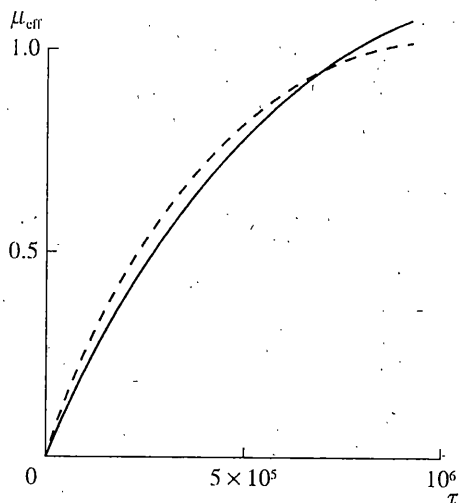
$$\mu_{\text{eff}} = 3K_1 \frac{\tau}{15A + 14\tau} \left(1 + \frac{3(5A + 6\tau)}{2(3A + 4\tau)} \frac{c_V}{1 - c_V} \right) \exp(-h_0(t-t_1)) \quad (6.13)$$

Представим себе, что при изотермической сушке образцов керамического композита охарактеризованным выше образом задается $\text{dev}\langle \epsilon \rangle$ и через некоторое время после фиксирования $\text{dev}\langle \epsilon \rangle$ измеряется $\text{dev}\langle \sigma \rangle$ и, тем самым, согласно (6.8), μ_{eff} . Поскольку в соответствии с (6.13) значение μ_{eff} не зависит от величины заданной деформации, ее можно считать предельно или почти предельно малой. При этом возмущение макрооднородности основных полей в образце, вызванное “мгновенным” заданием деформации при $t = t_1$, практически затухнет через одну–две минуты. Примем поэтому, что измерение μ_{eff} производится при $t = t_1 + 100$ с (после чего, вообще говоря, образец разгружается).

Заметим также, что концентрация c_V твердых частиц в композите к моменту начала сушки имеет обычно значение ≈ 0.5 (предельно плотной упаковка этих частиц быть не может, ибо в противном случае не мог бы существовать скелет; напомним также, что малое изменение c_V в ходе сушки мы условимся не учитывать). При $c_V = 0.5$ множитель $c_V(1 - c_V)^{-1}$ в (6.13) будет = 1. При этом и при принятых выше значениях $t - t_1$ и постоянных A и K_1 , а именно $t - t_1 = 100$ с, $A = 10^6$ с, $K_1 = 1.5 \times 10^3$ МПа из соотношения (6.12) получим

$$\mu_{\text{eff}} = 45 \times 10^2 \tau (15 \times 10^6 + 14\tau)^{-1} \times \\ \times (1 + 3(5 \times 10^6 + 6\tau)/2(3 \times 10^6 + 4\tau)) \exp(-10^2 h_0) \quad (6.14)$$

Таким образом, μ_{eff} теперь зависит только от значения числа h_0 и возраста $\tau = t - t_0$ твердеющего композита. Воспользуемся экспериментальными данными, приведенными в [1]. По этим данным модуль сдвига μ_{eff} для силикагеля в возрасте 5 суток (4.32×10^5 с) при изотермической сушке в условиях термостата с обычной температурой имеет значение ≈ 0.70 МПа. Из (6.14) такое значение μ_{eff} в указанном возрасте получается при $h_0 \approx 0.061$ с⁻¹ (что соответствует правдоподобному для отмеченных условий опыта значению времени релаксации). Приняв это значение h_0 , получим зависимость измеренного изложенным выше образом μ_{eff} от τ , график которой изобра-



Фиг. 2

жен сплошной линией на фиг. 2. Пунктиром изображен экспериментальный график, приведенный в [1].

Как показывают графики фиг. 2, даваемая соотношением (6.14) (при $h_0 = 6.1 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) зависимость μ_{eff} от возраста τ при изотермическом твердении силикагеля близка к экспериментальной для твердения примерно в течение 10 суток ($\approx 8 \times 10^5 \text{ c}$). К сожалению, автор данной статьи не смог найти достаточно достоверных экспериментальных данных о влиянии твердения (старения) керамических композитов на K_{eff} и, тем самым, — на λ_{eff} и ν_{eff} . При помощи же соотношений (5.13)–(5.15) или, когда можно пренебречь деформируемостью твердых частиц, — соотношений (5.17), все эффективные модули можно найти по известным модулям для включений (твердых частиц) и матричного материала и известной функции $c_V = c_V(\tau)$. Заметим, что в силу полученных соотношений операторы μ_{eff} и λ_{eff} , как функции τ , всегда возрастающие функции, что неизменно обнаруживается и в эксперименте.

7. Усадка и накопление повреждений. Одним из следствий химических процессов, протекающих в твердеющем керамическом композите, является рост со временем плотности матричного материала композита (вещества вне твердых частиц). Дело в том, что в ходе твердения (старения), как уже отмечалось, многие ионы и ионные кластеры, перемещаясь в теле, соединяются с другими ионами или кластерами. Тем самым средняя молекулярная масса матричного материала растет, что для соединений типа полимергомологов небольшого молекулярного веса всегда влечет рост плотности вещества. Существенно, что это, в свою очередь, влечет остаточное изменение удельного объема матричного материала и усадочные эффекты, начиная с возникновения напряжений в композите в отсутствие внешних сил. Эти остаточные напряжения, увеличиваясь со временем в ходе твердения, всегда вызывают трещиноватость композита, сначала — на “нанометрическом” уровне.

Эффективные вязкоупругие свойства композита выше изучались в “одночастичном” приближении, в одночастичном же приближении рассмотрим и усадочные напряжения. Для этого поместим типичное включение, которое по-прежнему будем считать вполне упругим изотропным телом сферической формы, в вязкоупругую неограниченную среду с эффективными (характеризуемыми построенным в п. 5 и 6 тензором C_{eff}) свойствами, что дает возможность учесть в некоторой мере наличие сверх выделенного и других включений. Пусть ϵ_a — тензор, характеризующий деформацию усадки, так что $\epsilon_a = a\mathbf{I}$ и $\text{tr}\epsilon_a = 3a$ есть изменение объема вследствие усадки.

Это изменение объема – “истинно” остаточная деформация и всюду вне включения в рассматриваемом сейчас неограниченном теле будет $\sigma = C_{\text{eff}} : (\varepsilon - \varepsilon_a)$. Для любой же точки тела

$$\sigma = C_{\text{eff}} : (\varepsilon - \varepsilon_a) + [(C - C_{\text{eff}}) : \varepsilon + C_{\text{eff}} : \varepsilon_a] \theta(v) \quad (7.1)$$

(v – область, занимаемая включением, $\theta(v)$ – характеристическая функция этой области). Действительно, для любой точки вне замыкания области v будет $\theta(v) = 0$ и, согласно (7.1), $\sigma = C_{\text{eff}} : (\varepsilon - \varepsilon_a)$. Для $x \in v$ же всегда $\theta(v) = 1$ и, в силу (7.1), $\sigma = C : \varepsilon$, как и должно быть.

После тензора ε_a определено всюду в $E_3 \setminus v$ и в этой области однородно. Если это поле продолжить по однородности на область v (ниже будет дана физическая интерпретация этого продолжения, позволяющая понять и его “законность”), то оно окажется определенным и однородным и всюду в E_3 . Тем самым всюду в E_3 будет $\nabla \varepsilon_a = 0$ и потому, внося (7.1) в уравнение равновесия $\nabla \sigma = 0$, получим

$$\nabla (C_{\text{eff}} : \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{F} = 0, \quad \mathbf{F} = \nabla \{ [(C - C_{\text{eff}}) : \nabla \mathbf{u} + C_{\text{eff}} : \varepsilon_a] \theta(v) \} \quad (7.2)$$

Достаточно сравнить эти соотношения, справедливые всюду в E_3 , с имеющими такую же область определения соотношениями (3.11), чтобы понять, что точно таким же путем, как было получено уравнение (3.13), теперь получим

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \int_v \nabla \mathbf{G}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : [(C - C_{\text{eff}}) : \nabla \mathbf{u}(\mathbf{x}') + C_{\text{eff}} : \varepsilon_a] dV' \quad (7.3)$$

(слагаемое $\mathbf{u}_0(\mathbf{x})$, имеющееся в правой части (3.13), здесь отсутствует потому, что теперь предполагаются отсутствующими внешние силы и в бесконечном удалении). В соответствии с (7.2) в (7.3) \mathbf{G} обозначает тензор Грина вязкоупругой среды с тензором модулей вязкоупругости C_{eff} .

Отметим также еще раз, что характеризуемая тензором ε_a деформация усадки является “истинно” остаточной (не исчезающей со временем после разгрузки) деформацией. Поэтому если в какой-либо момент времени после начала твердения вырезать включение из содержащей его среды и освободить поверхность включения и выреза в среде от сил, то, будучи вполне упругим телом, включение примет начальную (имевшую место до появления в теле усадочных напряжений) форму, а полость в среде начальной формы не примет и для того, чтобы через некоторое время после упомянутой разгрузки включения и поверхности полости снова вставить включение в полость, к его поверхности нужно будет приложить силы, вызванная которыми упругая деформация включения компенсирует остаточную. Деформацию полости. С математической точки зрения это и будет означать распространение по однородности поля тензора ε_a на область v , о котором упоминалось при получении соотношений (7.2). С этим связано появление под знаком интеграла в (7.3) слагаемого, отсутствующего в (3.13).

Несколько иной вид такого же дополнительного слагаемого под знаком интеграла в (3.22) связан с тем, что при выводе (3.22) предполагалось, что истинно остаточную деформацию приобретает включение, а не содержащая его среда. Но очевидно, что сформулированное в связи с (3.22) предложение справедливо и в рассматриваемом сейчас случае: при эллипсоидальной форме области v и однородности в ней поля тензора ε_a однородным в v будет и поле тензора $\nabla \mathbf{u}$. Благодаря этой однородности выражение в квадратных скобках в (7.3) можно вынести из-под знака интеграла. Оставшийся интеграл линейно зависит от \mathbf{x} и его можно представить в виде (3.19), поэтому получим

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{N} : [(C - C_{\text{eff}}) : \nabla \mathbf{u} + C_{\text{eff}} : \varepsilon_a], \quad \mathbf{x} \in v \quad (7.4)$$

Четырехвалентный тензор \mathbf{H} по-прежнему определяется соотношением (3.20) с той оговоркой, что в соотношении (3.4) для входящей в (3.20) функций $\mathbf{G} = \mathbf{G}(\mathbf{a}_r)$ место μ и ν должны занять μ_{eff} и ν_{eff} . Соотношение (5.9), соответственно, примет вид

$$\mathbf{H} = (30\mu_{\text{eff}}(1 - \nu_{\text{eff}}))^{-1} (\mathbf{J}_* - 2(4 - 5\nu_{\text{eff}})\mathbf{J}) \quad (7.5)$$

Дифференцируя обе части (7.4) по \mathbf{x} , затем их симметрируя и разрешая результат относительно тензора $\varepsilon = \text{symm } \nabla \mathbf{u}$, получим

$$[\mathbf{J} - \mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_{\text{eff}})] : \varepsilon = \mathbf{H} : \mathbf{C}_{\text{eff}} : \varepsilon_a \quad (7.6)$$

Тензоры \mathbf{C} и \mathbf{C}_{eff} определяются соотношениями

$$\mathbf{C} = 2\mu\mathbf{J} + \lambda\mathbf{J}_*, \quad \mathbf{C}_{\text{eff}} = 2\mu_{\text{eff}}\mathbf{J} + \lambda_{\text{eff}}\mathbf{J}_* \quad (7.7)$$

причем $\lambda = 2\mu\nu(1 - 2\nu)$ и, следовательно $\nu = \lambda(2(\lambda + \mu))^{-1}$ и аналогично для эффективных λ , μ и ν . При справедливости (7.5) и (7.7) тензор, входящий в квадратные скобки левой части (7.6), заведомо имеет обратный $[\mathbf{J} - \mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_{\text{eff}})]^{-1}$, разложение которого по \mathbf{J} и \mathbf{J}_* можно получить точно таким же путем, каким это было сделано для тензора (5.10) в п. 5. Построив это разложение и используя кроме того соотношение $\varepsilon_a = a\mathbf{I}$ (напомним, что \mathbf{I} — единичный двухвалентный тензор), будем иметь

$$[\mathbf{J} - \mathbf{H} : (\mathbf{C} - \mathbf{C}_{\text{eff}})]^{-1} : \mathbf{H} : \mathbf{C}_{\text{eff}} : \varepsilon_a = -3(3\lambda_{\text{eff}} + 2\mu_{\text{eff}})[5(3\lambda_{\text{eff}} + 2\mu_{\text{eff}}) + 20\mu_{\text{eff}}]^{-1} a\mathbf{I} \quad (7.8)$$

Напомним, что $\mu_0 = \mu_1(1 - M_*)$, и M_* здесь — интегральный оператор, действующий по правилу (6.10), а μ_1 зависит от возраста по формуле (6.4), в которой $A \approx 10^6$ с и $K_1 = 15 \times 10^2$ МПа. При этом для возраста $\tau \approx 1$ суток модуль μ_1 имеет значение ≈ 40 МПа, для $\tau \approx 10$ суток — значение ≈ 460 МПа. Модуль же K (модуль упругости при объемном сжатии—расширении для материала твердых частиц) ≈ 10 ГПа в случае частиц кварца и $K \approx 100$ – 200 ГПа для частиц из корунда или оксида циркония [18]. Поэтому в знаменателе

$$5(2\mu + 3\lambda) + 20\mu_0 = 15K + 20\mu_0 = 15K[1 + 4\mu_1(3K)^{-1}(1 - M_*)]$$

скалярного множителя в правой части (7.8) множитель $4\mu_1(3K)^{-1} \ll 1$ и можно положить

$$5(2\mu + 3\lambda) + 20\mu_0 = 15K \quad (7.9)$$

Учтём, далее, что в силу соотношений (5.17):

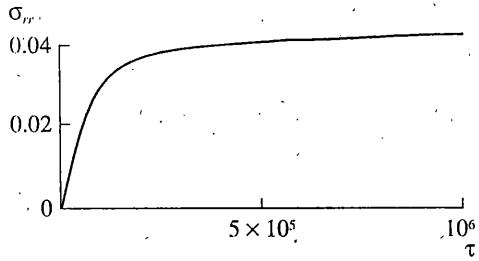
$$2\mu_{\text{eff}} + 3\lambda_{\text{eff}} = \frac{66 - 165\nu_0 + 83\nu_0^2}{(4 - 5\nu_0)(1 - 2\nu_0)} \mu_0 \quad (7.10)$$

Со среднеквадратичной ошибкой не более 8%, вполне допустимой при не меньших ошибках в табличных значениях K , K_1 и других модулей упругости (и вязкоупругости) $66 - 165\nu_0 + 83\nu_0^2 = 16(4 - 5\nu_0)(1 - 2\nu_0)$, так что

$$2\mu_{\text{eff}} + 3\lambda_{\text{eff}} = 16 \frac{1 - \nu_0}{1 - 2\nu_0} \mu_0 = 16 \frac{1 - \nu_0}{1 - 2\nu_0} \mu_1 (1 - M_*)$$

По внесении этого соотношения и (7.9) в (7.8) имеет смысл также заменить $16/15$ единицей. В результате из (7.8) получим

$$\varepsilon = -3 \frac{1 - \nu_0}{1 - 2\nu_0} K^{-1} \mu_1 (1 - M_*) a\mathbf{I} \quad (7.11)$$



Фиг. 3

В соответствии с существом тензора $\epsilon_a = a\mathbf{I}$ здесь a – относительная деформация свободной усадки (усадки в условиях, когда она не вызывает напряжений) матричного материала. Так как усадка влечет уменьшение удельного объема, всегда $a(\tau) \leq 0$ (и $a(\tau) = 0 \Leftrightarrow \tau = 0$). Поэтому при условии, что $a = a(\tau)$ при $\tau \geq 0$ – линейная функция, будем иметь

$$a(\tau) = 0 \text{ при } 0 \geq \tau, \quad \dot{a}(\tau) = -a_0\tau, \quad a_0 > 0, \quad \text{при } \tau \geq 0 \quad (7.12)$$

так что, принимая во внимание (6.10) и определение возраста $\tau = t - t_0$:

$$(M_*a)(t) = \int_0^t M(t-t')a_0(t'-t_0)dt'$$

(t_0 – момент начала сушки), откуда, используя (6.6) при $h = h_0$ и прежнем условии $bh_0^{-1} = 1$:

$$(M_*a)(t) = -a_0\tau + a_0h_0^{-1}(1 - \exp(-h_0\tau))$$

и из (7.9):

$$\epsilon = -3 \frac{1 - \nu_0}{1 - 2\nu_0} K^{-1} \mu_1 a_0 h_0^{-1} (1 - \exp(-h_0\tau)) \mathbf{I} \quad (7.13)$$

В соответствии с (7.11) и (7.12) ϵ – “шаровой” тензор, что и следовало ожидать, принимая во внимание симметрию рассматриваемой сейчас задачи. Тензор ϵ , кроме того, одинаков во всех точках области, занимаемой включением. Поэтому если σ_{rr} – нормальная компонента тензора напряжения на границе включения, то по закону Гука $\sigma_{rr} = 2\mu\epsilon_{rr} + \lambda \text{tr}\epsilon = (2\mu + 3\lambda)\epsilon_{rr} = 3K\epsilon_{rr}$. Отсюда и из (7.13):

$$\sigma_{rr} = 9 \frac{1 - \nu_0}{1 - 2\nu_0} \mu_1 a_0 h_0^{-1} (1 - \exp(-h_0\tau)) \quad (7.14)$$

Как и ранее, для μ_1 и ν_0 примем справедливыми (6.3) и (6.4) при прежних значениях постоянных A и K_1 : $A = 10^6$ с, $K_1 = 15 \times 10$ МПа. По-прежнему будем считать также $h_0 = 6.1 \times 10^{-2}$ с $^{-1}$. Значение постоянной a_0 определим из условия, что за время 10^5 с (немного больше 1 суток) относительная деформация при свободной усадке в начале процесса достигает 0.1 (что близко к истине для многих типов состава геля при получении керамических композитов [1, 2]). Тогда $a_0 = 10^6$ с $^{-1}$. Внося в (7.14) соотношения (6.3) и (6.4) и эти значения постоянных, получим

$$\sigma_{rr} = 110.7 \times 10^{-3} \frac{5 \times 10^6 + 6\tau}{15 \times 10^6 + 14\tau} (\Gamma - \exp(-0.061\tau)) \quad (7.15)$$

По этой формуле за время $\tau = 10^5$ с напряжение σ_{rr} достигает значения ≈ 0.038 МПа и далее изменяется сравнительно мало $\sigma_{rr} \approx 0.042$ МПа при $\tau = 10^6$ с (получающийся изложенным образом график зависимости σ_{rr} от возраста τ в интервале 10^5 – 10^6 с изображен на фиг. 3; для больших значений τ формула (7.15) не будет удовлетворительна даже в грубом приближении, как можно понять из графиков фиг. 2).

Полученные значения растягивающего напряжения на границе включения могут показаться незначительными. Однако следует иметь в виду, во-первых, что и сопротивление отрывам влажного геля в начальный период его твердения невелико – прилегающий к твердым частицам материал композита в начале твердения представляет собой вязкоупругую жидкость с практически нулевым сопротивлением квазистатическому сдвигу. Не может быть заметно более существенным и сопротивление этого материала при квазистатическом растяжении. Даже если допустить, что уже в самом начале твердения это сопротивление имеет ненулевое значение, возрастающее со временем, тоже возрастающее со временем усадочное напряжение должно в некоторый момент усадки достичь критического значения и вызвать тем самым разрывы матричного материала.

Действительно, возникновение и рост усадочных напряжений, происходящие практически при неизменных внешних условиях и воздействиях, обуславливают отклонение от термодинамического равновесия. По принципу Ле-Шателье в теле должны произойти изменения, препятствующие этому отклонению. Но может воспрепятствовать только одно, а именно возникновение трещиноватости: подходящая система микротрещин вблизи включений увеличит податливость матричного материала и снизит поэтому уровень усадочных макронапряжений (может снизить практически до нуля). Нагревание твердеющего композита ускоряет как процесс твердения (старения), так и усадку, и поэтому само по себе не избавляет от развития трещиноватости. Заведомо же ее подавить можно наложением на твердеющий композит всестороннего равномерного давления – сушка композита в герметической камере под давлением. При отмеченных выше значениях усадочных напряжений достаточно давления в 0.05–0.10 МПа. Если эта камера будет и термостатом с достаточно высокой (и по возможности однородной) температурой среды, сушка может быть достаточно кратковременным процессом без всякого риска появления трещиноватости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scherer G.W. Drying of ceramics made by sol-gel processing // Drying'92 / Ed. S.A. Mujumdar. Amsterdam: Elsevier, 1992. P. 93–113.
2. Brinker G.J., Scherer G.W. Sol-Gel Sciences. New-York: Acad. Press, 1990. 907 p.
3. Kawaguchi T., Hishikura H., Iura J. Shrinkage behavior of silica gels during drying // J. Non-Cryst. Solids. 1988. 100. № 1–3. P. 220–225.
4. Scherer G.W. Effect of shrinkage on the modulus of silica gel. // J. Non-Cryst. Solids. 109, № 2–3. 1989. P. 183–190.
5. Канаун С.К., Левин В.М. Метод эффективного поля в механике композитных материалов. Петрозаводск: Изд-во Петрозавод. ун-та. 1993. 398 с.
6. Eshelby J.D. The continuum of lattice defects // Progress in Solid State Physics. New York: Acad. Press, 1956. V. 3. P. 79–197.
7. Кунин И.А., Соснина Э.Г. Эллипсоидальная неоднородность в упругой среде // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 3. С. 571–575.
8. Лурье А.И. Теория упругости. Москва: Наука, 1970. 940 с.
9. Вакуленко А.А., Севостьянов И.Б. Включение с нелинейными свойствами в упругой среде.
10. Sevostianov I.B. The connection between micro- and macroproperties at the elastic-plastic deformation of metallic polycrystals // Proc. 8 Symposium on Continuum Models and Discrete Systems / Ed. K. Markov. World Sc.: Singapore–New–Jersey–London–Hong Kong. 1996. P. 573–580.
11. Дэй У.А. Термодинамика простых сред с памятью. М.: Мир, 1974. 190 с.

12. *Dewey J.M.* The elastic constants of materials loaded with non-rigid fillers // *J. App. Phys.* 1947. V. 18. № 6. P. 578–586.
13. *Арутюнян Н.Х.* Некоторые вопросы теории ползучести. М.; Л.: Гостехиздат, 1952. 324 с.
14. *Пейнтнер П., Коулмен М., Кёниг Дж.* Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986. 580 с.
15. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 471 с.
16. *Кубо Р.* Некоторые вопросы статистическо-механической теории необратимых процессов // *Термодинамика необратимых процессов.* Москва: Изд-во ИЛ, 1962. С. 345–421.
17. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
18. *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

С.-Петербург

Поступила в редакцию 17.1.1998