

УДК 539.389

© 1999 г. В.М. ПЕСТРИКОВ

**ОБ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ  
СООТНОШЕНИЯХ СТАРЕЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
С УЧЕТОМ ПРОТЕКАЮЩИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

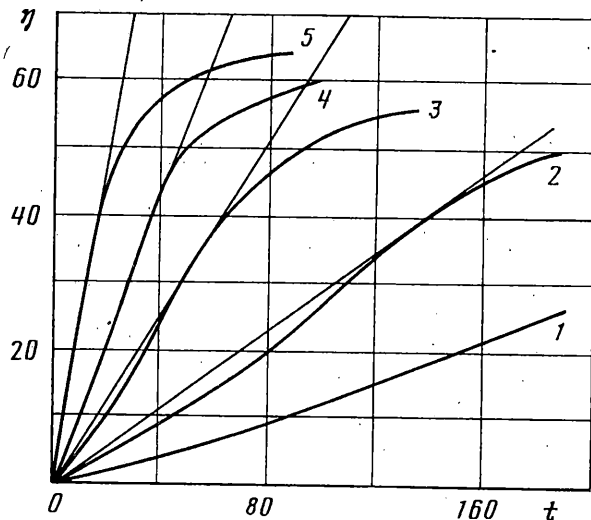
На основе экспериментальных исследований предлагаются определяющие соотношения стареющих вязкоупругих тел, учитывающие протекающие физико-химические процессы в материале. Соотношения строятся для процесса старения, характеризующегося выделением летучих веществ или изменением наиболее чувствительной к нему механической характеристики. Исходя из полученных выражений для возраста материала, связанного с процессом старения, строятся ядра ползучести.

**1. Старение вязкоупругих материалов.** В процессе эксплуатации элементы конструкций из полимерных композитных материалов подвергаются воздействию различных внутренних и внешних факторов. В результате таких воздействий первоначальные свойства материалов могут значительно измениться. Процесс изменения свойств со временем называют старением материала. Скорость старения зависит от чувствительности материала к действующим факторам, их интенсивности и состава полимерного материала. В результате старения ухудшаются механические характеристики вязкоупругого материала, на поверхности появляются трещины, которые разрастаются с течением времени. Эффекты повреждения вязкоупругого материала в результате старения носят необратимый характер.

Процесс старения вязкоупругого материала представляет совокупность физических и химических процессов, протекающих в материале, которые приводят к изменению его состава и структуры под воздействием влияющих факторов. К таким факторам относятся: время, температура, влага, агрессивные газообразные и жидкие среды, микроорганизмы и др. Сложность проблемы старения состоит в том, что практически отсутствуют методы исследования этого явления в комплексе при учете нескольких наиболее значимых факторов из выше приведенных и критерии оценки повреждений, вызванных происходящими процессами старения. Установление соответствия механических параметров вязкоупругого материала его возрасту с учетом интенсивности процесса старения открывает возможность прогнозирования работоспособности и оценки надежности и долговечности полимерных и композитных элементов конструкций в реальных условиях эксплуатации.

При старении вязкоупругих материалов различаются два типа процессов – деструкцию и структурирование. Механизм термической деструкции полимеров может быть предсказан на основании анализа продуктов, образовавшихся на различных стадиях процесса старения. Отсюда следует, что каждому возрасту вязкоупругого материала соответствует определенное количество выделившихся из него летучих веществ. Другими словами, количество веществ, выделившихся из материала в данный момент времени, может характеризовать его прочность и длительную трещиностойкость в определенном возрасте.

**2. Влияние температуры на возраст материала.** Тепловая энергия является наиболее общим из возможных факторов, способных моделировать специфику влияния ста-



Фиг. 1

рения на прочность, деформативность и длительную трещиностойкость материала.

На фиг. 1 приведены результаты исследования  $\eta[\%] - t$  [мин] кинетики процесса выделения летучих продуктов из поливинилиденфторида при различных температурах (кривые: 1 -  $T = 643$  К, 2 - 663 К, 3 - 673 К, 4 - 683 К, 5 - 693 К) [1]. Начальные участки кривых близки к линейным и поэтому для небольших значений времени процент выделения летучих  $\eta$  можно описать зависимостью:

$$\eta = c(T)t \quad (2.1)$$

где коэффициент  $c(T)$  является функцией температуры.

Поскольку предельное значение  $\eta = 100\%$  при любой температуре, все кривые имеют общую горизонтальную асимптоту  $\eta = 100\%$ . Значения  $c(T)$  в данном случае для соответствующих номеров кривых следующие: 1 -  $c_1 = 0,34\%/мин$ ; 2 -  $c_2 = 0,72\%/мин$ ; 3 -  $c_3 = 1,6\%/мин$ ; 4 -  $c_4 = 2,75\%/мин$ ; 5 -  $c_5 = 5,67\%/мин$ . Если построить зависимость  $\ln c - T$ , то можно увидеть, что она линейна  $\ln c = \ln c_0 + bT$ , откуда следует

$$c = c_0 \exp(bT) \quad (2.2)$$

Для данного случая  $c_0 = 5,2 \cdot 10^{-17}\%$  мин,  $b = 0,056$  К<sup>-1</sup>.

Обозначим температуру приведения, соответствующую, например, усредненному значению температуры эксплуатации элемента конструкции  $T_r$ , к возрасту  $t$ , а температуру  $T_a$ , при которой состаривается материал в течение времени  $t_a$  при "нормальных" условиях. Тогда количество выделившихся веществ при температуре  $T_r$  будет  $\eta = ct$ , а при  $T_a - \eta = c_a t_a$ . Одинаковым значениям  $\eta = \eta_*$  соответствуют длительности испытаний  $t = \eta_*/c$  и  $t_a = \eta_*/c_a$ , откуда следует

$$t_a / t = c / c_a = \exp[b(T_r - T_a)] \quad (2.3)$$

Тогда возраст вязкоупругого материала, состарившегося под воздействием температуры  $T_r$  будет следующим

$$t = \{\exp[b(T_a - T_r)]\} t_a \quad (2.4)$$

Отсюда следует, что механические характеристики материала состаренного при  $T_r$  соответствуют характеристикам, которые имел бы материал при старении в "нор-

мальных" условиях в возрасте  $t_a$ . При этом возраст  $t$  является некоторой функцией от  $t_a$ ,  $t = \theta(t_a)$ .

Если в рассмотренном примере температура приведения  $T_r$  равна минимальной, а процесс старения произошел при ее максимальном значении, то при этом произойдет увеличение возраста материала в  $c_5/c_1 = 16,5$  раз.

Рассмотренный подход использования метода температурно-временной аналогии может быть применен когда зависимость  $\eta = \eta(t)$  близка к линейной, а  $\eta$  является ограниченной величиной (в данном примере  $\eta \approx 40\%$ ). В противном случае, возникает необходимость существенного повышения температуры, что может привести к возникновению химических реакций, которые не наблюдаются при температурах, близких к эксплуатационной.

**3. Определение возраста материала.** При определении возраста  $t$  материала, исходя из процесса выделения летучих веществ необходимо иметь формулы аппроксимирующие экспериментальные данные. Формулы должны иметь возможно меньшее число параметров. С этой целью были рассмотрены следующие достаточно простые аппроксимирующие соотношения:

$$\eta = A \operatorname{th}(\alpha t) \quad (3.1)$$

$$\eta = A(1 - \exp(-\alpha t)) \quad (3.2)$$

$$\eta = A\alpha t / (1 + \alpha t) \quad (3.3)$$

где  $A$  и  $\alpha$  – коэффициенты зависящие от температуры.

При малых значениях  $t$  все эти функции имеют линейный участок

$$\eta = A\alpha t \quad (3.4)$$

а при  $t \rightarrow \infty$  стремятся к одной асимптотике  $A$ . Поскольку  $A = 1$ , рассмотренные функции полностью определяются наклоном начального участка, т.е. параметр  $\alpha$  находится из условия

$$A\alpha = k(T) \quad (3.5)$$

Для кривой 4 (фиг. 1) по соотношениям (3.1)–(3.3) были определены расчетные значения  $\eta$  и сопоставлены с экспериментальными. Оказалось, что наилучшим соответствием экспериментальным данным обладает соотношение (3.3).

В качестве функций, аппроксимирующих экспериментальные данные, были рассмотрены обобщения функций (3.2) и (3.3):

$$\eta = A(1 - \exp(-\alpha t))^n \quad (3.6)$$

$$\eta = A \left( \frac{\alpha T}{1 + \alpha T} \right)^n \quad (3.7)$$

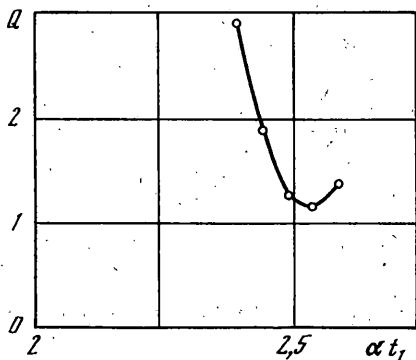
Обозначим через  $[t_1, t_k]$  интервал значений  $t$ , на котором аппроксимируются экспериментальные значения  $\eta$ . Параметры  $A$ ,  $\alpha$  и  $n$  найдем из системы трех уравнений. Два уравнения получим из условий:

$$A(1 - \exp(-\alpha t_1))^n = M, \quad M = \eta(t_1) \quad (3.8)$$

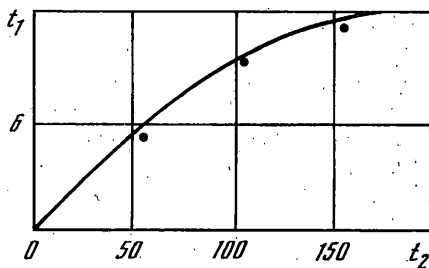
$$An\alpha \exp(-\alpha t_1)(1 - \exp(-\alpha t_1))^{n-1} = N, \quad N = d\eta / dt_1 \quad (3.9)$$

Третье уравнение получим используя условия минимума среднего квадратичного отклонения экспериментальных  $\eta(t_{i_0})$  и расчетных данных по соотношению (3.6) значений  $\eta(t_i)$  при различных  $t_i (i = 1, 2, \dots, k)$ . Это условие имеет вид

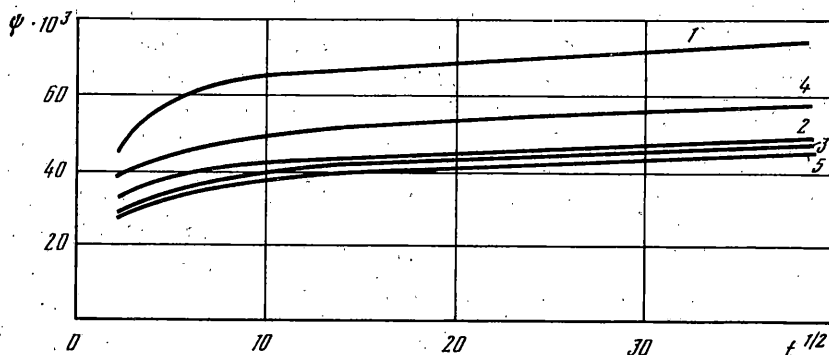
$$Q = Q_{\min}, \quad Q = \sum_1^k [\eta_{i_0} - A(1 - \exp(-\alpha t_i))^n]^2 \quad (3.10)$$



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

Преобразовав уравнения (3.8) и (3.9), получим

$$n = (\exp(\alpha t_1) - 1)N/\alpha M \quad (3.11)$$

$$A = M/(1 - \exp(\alpha t_1))^n \quad (3.12)$$

Задаваясь различными  $\alpha$  по формулам (3.11) и (3.12) определим  $n$  и  $A$ , а по формуле (3.10) величину  $Q$ . Изменение величины  $Q$  в зависимости от  $\alpha t_1$ , показано на фиг. 2. Для случая экспериментальных данных, приведенных на фиг. 1,  $Q_{\min} = 1,18 \cdot 10^{-4}$  достигается при  $\alpha t_1 = 2,55$ ,  $\alpha = 0,65$  1/мин,  $n = 4,63$ ,  $A = 0,59$ , а среднее квадратичное отклонение  $\sigma = 0,49 \cdot 10^{-2}$ .

Для случая использования соотношения (3.7), система уравнений, из которой определяются параметры  $A$ ,  $\alpha$ , и  $n$  имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{t_1} \left( \frac{M}{N} \frac{n}{t_1} - 1 \right) \quad (3.13)$$

$$A = M \left( \frac{1 + \alpha t_1}{\alpha t_1} \right)^n \quad (3.14)$$

$$Q = Q_{\min}, \quad Q = \sum_1^k \left[ \eta_{i\sigma} - A \left( \frac{\alpha t_1}{1 + \alpha t_1} \right)^n \right]^2 \quad (3.15)$$

При расчете по соотношениям (3.13)–(3.15) задаются различными значениями  $n$ , по формулам (3.13) и (3.14) определяют соответствующие значения параметров  $A$  и  $\alpha$ , а затем определяют величину  $Q$  в функции  $n$ . Искомым значением  $n$  является такое, при котором функция  $Q(n)$  принимает минимальное значение. При обработке ранее рассмотренных результатов испытаний с использованием соотношений (3.13)–(3.15) были получены следующие значения параметров:  $n = 3$ ,  $\alpha = 3,25 \cdot 10^{-5}$ ,  $A = 0,61$ , при этом среднее квадратичное отклонение составляет  $\sigma = 0,55 \cdot 10^{-2}$ .

Приведенные результаты обосновывают целесообразность использования функций в виде (3.6) и (3.7) для аппроксимации экспериментальных данных, соответствующих фиксированной температуре.

Далее, следуя п. 2, определяют возраст вязкоупругого материала с учетом интенсивности протекания процесса старения.

Об интенсивности происходящего в вязкоупругом материале процесса старения можно также судить и по наиболее чувствительной к нему выбранной механической характеристике [2]. При этом влияние температуры на процесс старения удобно оценивать функцией  $\tau_r = \theta(\tau)$ , если  $\tau_r$ ,  $\tau$  – возрасты материала при температурах  $T_r$  и  $T_a$ , приводящих к одному и тому же значению исследуемой характеристики  $\lambda$ , то  $\lambda(\tau_r, T_r) = \lambda(\tau, T_a)$ , где  $T_r$  – реальная температура эксплуатации стареющего вязкоупругого материала, а  $T_a$  – температура, соответствующая "нормальным" условиям эксплуатации. В [3] исследовано влияние теплового старения на прочность при сдвиге клеевого соединения стального образца. По результатам этой работы на фиг. 3 представлена зависимость  $t_1 = \theta(t_2)$ , где время  $t_1$  соответствует  $T_1 = 523$  К, а  $t_2 - T_2 = 423$  К. Видно, что при значениях  $t_2 = 0...50$  ч время  $t_1$  примерно в 12 раз меньше  $t_2$ . Полученную зависимость можно аппроксимировать выражением вида

$$t_2 = a_1 t_1 + b_1 t_1^n \quad (3.16)$$

В данном случае параметры  $a_1$ ,  $b_1$  и  $n$ , определенные по методу наименьших квадратов, следующие:  $a_1 = 9,47$ ,  $b_1 = 3,36 \cdot 10^{-6} \text{ ч}^{1-n}$ ,  $n = 6,38$ . Расчетные значения по формуле (3.16) показаны на графике точками. Погрешность аппроксимации не превышает 1,5%. На основе (3.16) возраст материала в реальных условиях эксплуатации запишется в виде

$$\theta(\tau) = a_1 \tau + b_1 \tau^n \quad (3.17)$$

**4. Определяющие соотношения.** Уравнение состояния однородно стареющего вязкоупругого тела без учета интенсивности процесса старения в случае простого растяжения может быть записано в виде [4]:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E(t)} - \int_{\tau_0}^t \frac{\sigma(\tau)}{E(\tau)} H(t - \tau, \tau) d\tau \quad (4.1)$$

где  $E(t)$  – модуль упругомгновенной деформации,  $H(t - \tau, \tau)$  – ядро ползучести естественно стареющего вязкоупругого материала. Ядро ползучести  $H(t - \tau, \tau)$  в (4.1) обычно записывается в виде

$$H(t - \tau, \tau) = E(\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \frac{1}{E(\tau)} + C(t - \tau, \tau) \right] \quad (4.2)$$

$$C(t - \tau, \tau) = f(t - \tau) \cdot \varphi(\tau)$$

$f(t - \tau)$  – функция наследственных свойств материала, а  $\varphi(\tau)$  – функция, учитывающая изменение свойств, т.е. старение.

Как было показано выше, интенсивность процесса старения в первую очередь влияет на возраст материала и тем самым определяет скорость изменения функции  $H(t - \tau, \tau)$  по второму аргументу. Это влияние можно учесть с помощью преобразования масштаба времени, представив возраст материала в ядре ползучести как функцию интенсивности процесса старения, вызванного некоторым фактором  $\nu(t)$ , зависящим от времени:

$$H_c(t - \tau, \theta(\tau)) \quad (4.3)$$

где  $\theta(\tau)$  – приведенное время. В выражении (4.3) при  $\nu(t) = \text{const}$  имеем процесс старения, происходящий в "нормальных условиях",  $\theta(\tau) = \tau$ . Модуль упруго-момгновенной деформации  $E_c(\tau)$  с учетом влияния скорости процесса старения будет следующим:

$$E_c(\tau) = E(\theta(\tau)) \quad (4.4)$$

Ядро ползучести (4.2) с учетом интенсивности процесса старения запишется в виде

$$H(t - \tau, \theta(\tau)) = E(\theta(\tau)) \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \frac{1}{E(\theta(\tau))} + f(t - \tau) \varphi(\theta(\tau)) \right] \quad (4.5)$$

В теории стареющих вязкоупругих тел функцию старения обычно записывают в виде

$$\varphi(\tau) = C + A \exp(-\mu_1 \tau) \quad (4.6)$$

а с учетом интенсивности процесса старения  $\varphi(\tau)$  будет иметь вид

$$\varphi(\theta(\tau)) = C + A \exp(-\mu_1 \theta(\tau)) \quad (4.7)$$

где  $A, C, \mu_1$  – реологические параметры материала. Если фактор  $\nu(t)$  ускоряет процесс старения, то  $\theta(\tau) > \tau$ , и, следовательно,  $H_c(t - \tau, \theta(\tau)) < H(t - \tau, \tau)$ , а кривые ползучести в этом случае будут лежать ниже кривых ползучести материала, стареющего в "нормальных условиях". Это согласуется с общими физическими представлениями и результатами экспериментов по исследованию ползучести и старения вязкоупругих материалов [2, 5, 6]. На фиг. 4 представлены результаты испытаний на ползучесть полимерной пленки, производства Германии (кривая 1 соответствует ползучести при нормальных условиях, 2 – ползучесть в условиях теплового старения при 353 К в течение 1,5 суток, 3 – ползучесть в условиях теплового старения при 353 К в течение 7 суток, 4 – ползучесть в условиях старения, вызванного воздействием 1% раствора  $H_2SO_4$  при 293 К в течение 10 суток, 5 – ползучесть в условиях старения, вызванного воздействием 1% раствора  $CaCO_3$  при 293 К в течение 10 суток). На фиг. 4 по вертикальной оси отложены значения функции ползучести  $\psi [MPa^{-1}]$  ( $\psi = \epsilon/\sigma$ , где  $\epsilon$  – относительная деформация, а  $\sigma$  – напряжение), а по горизонтальной – время  $t^{1/2} [c^{1/2}]$ .

Если процесс старения вязкоупругого материала характеризуется выделением летучих веществ при воздействии ускоряющего фактора, температуры  $T_r$ , то  $\theta(\tau)$ , исходя из (2.4), можно записать в виде

$$\theta(\tau) = \{\exp[b(T_r - T_a)]\} \tau \quad (4.8)$$

В этом случае ядро ползучести в (4.2) запишется в виде

$$H(t - \tau, \theta(\tau)) = E(\theta(\tau)) \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ 1/E(\theta(\tau)) + [C + A \exp(-\mu_1 (\exp(b(T_r - T_a))) \tau)] f(t - \tau) \right\} \quad (4.9)$$

где  $\theta(\tau)$  имеет вид (4.8).

В случае, когда процесс старения характеризуется изменением наиболее чувствительной к нему механической характеристики, ядро ползучести в (4.2) с использованием (3.17) примет вид

$$H(t - \tau, \theta(\tau)) = E(\theta(\tau)) \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ 1 / E(\theta(\tau)) + [C + A \exp(-\mu_1(a_1 \tau + b_1 \tau^n))] \tau \right\} f(t - \tau) \quad (4.10)$$

Определяющие уравнения однородно стареющего вязкоупругого тела, приведенные в [4] для случая пространственного напряженного состояния с учетом того, что возраст материала связан с интенсивностью процесса старения, запишут так

$$e_{ij}(t) = \frac{S_{ij}(t)}{2G(\theta(t))} - \int_{\tau_0}^t \frac{S_{ij}(\tau)}{2G(\theta(\tau))} H_1[t - \tau, \theta(\tau)] d\tau \quad (4.11)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E^*(\theta(t))} - \int_{\tau_0}^t \frac{\sigma(\tau)}{E^*(\theta(\tau))} H_2[t - \tau, \theta(\tau)] d\tau \quad (4.12)$$

В уравнениях (4.11) и (4.12)  $S_{ij}(t)$ ,  $e_{ij}(t)$  – девиаторы тензора напряжений и деформаций;  $G(t)$ ,  $E^*(t)$  – упругомгновенные модули сдвига и объемной деформации;  $H_1[t - \tau, \tau]$ ,  $H_2[t - \tau, \tau]$  – ядра ползучести при сдвиговой и объемной деформации. Отметим, что ядра  $H_1$  и  $H_2$  – это экспериментально определяемые функции.

В частном случае, когда действующий внешний фактор не изменяется во времени  $\nu(t) = \text{const}$ , то из (4.11) и (4.12) получим определяющие уравнения для однородно стареющего вязкоупругого тела в "нормальных" условиях.

**5. Выводы.** Определяющие уравнения (4.11), (4.12) для однородно стареющего вязкоупругого тела с учетом интенсивности процесса старения по своей структуре совпадают с уравнениями состояния для естественно стареющего тела и в связи с этим, при решении граничных задач могут быть использованы методы разработанные для тел стареющих в "нормальных" условиях. Предложенный в статье подход построения определяющих соотношений стареющих материалов с учетом протекающих физико-химических процессов дает возможность повысить надежность и долговечность элементов конструкций в реальных условиях эксплуатации. Особенно это важно для конструкций, работающих в климатических зонах с часто изменяющимися погодными условиями, а также элементов конструкций космических аппаратов, находящихся на орбите Земли.

Автор признателен А.В. Манжирову за внимание к работе, обсуждение научных результатов и ценные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов. Л.: Химия, 1988. 240 с.
2. Гаврилов Д.А., Пестриков В.М., Дегтярева О.С. О чувствительности некоторых механических свойств полимеров к старению // Заводская лаборатория. 1991. № 4. С. 55–57.
3. Хрулев В.М. Оценка долговечности клеевого соединения по данным ускоренного теплового старения // Заводская лаборатория. 1965. № 10. С. 1253–1255.
4. Арутюнян Н.Х. Некоторые вопросы теории ползучести. М.; JL, Гостехиздат, 1952. 324 с.
5. Арутюнян Н.Х. К теории ползучести неоднородно-стареющих тел // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 5. С. 1077–1079.
6. Pestrikov V.M. Crack Spreading in Viscoelastic Bodies With Account of Ageing Material Peculiarities // Collection of Abstracts ICE – 8. Fracture Mechanics: Successes and Problems. Kiev, 1993. Pt. 2. P. 397–398.