ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИ И ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ

КАТЕДРА "ПРИЛОЖНА МЕХАНИКА"

инж. Милена Павлова Миленова

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

на дисертация

МЕХАНИЧНО ПОВЕДЕНИЕ НА ЕЛАСТОМЕРИ ПРИ ГОЛЕМИ ДЕФОРМАЦИИ И ДИФУЗИЯ НА СРЕДИ

за придобиване на образователната и научна степен "доктор" по научна специалност 5.1. Машинно инженерство (Приложна механика)

Научни ръководители:	проф. д.т.н.Климент Благоев Хаджов				
	доц. д-р инж. Александър Стоянов Александров				
Научно жури:	1. Доц. д-р инж. Борис Стоилов Стефанов- председател				
	2. Чл. кор. д.т.н. Ангел Иванов Балтов - рецензент				
	3. Проф. д.т.н. Кънчо Георгиев Попов- рецензент				
	4. Проф. д.т.н. Климент Благоев Хаджов				
	5. Проф. д.т.н. Митко Минков Миховски				

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 105 страници, съдържа 36 фигури и 4 таблици. Цитирани са 63 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра "Приложна механика", състояло се на 05.03.2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 20.05.2013г. от 14.00 часа в зала 424, сграда "А" на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на XTMУ и в отдел "Научни дейности", стая 406, етаж 4, сграда "А" на XTMУ.

Увод

Вулканизатите намират все по-голямо приложение в съвременната индустрия. В един съвременен автомобил има около 300-400 полимерни детайла, в един самолет около 10 000, а в големите кораби достигат до 30 000 броя. Всеки от тези детайли се нуждае от конструиране, подходящ полимерен състав и технология за изработването му. Във всички случай новите полимерни изделия, а и не само новите преминават през лабораторни, тренажорни и експлоатационни изпитания при наличие на агресивна околна среда и чак тогава могат да се внедрят в редовно производство. Това е наложително, тъй като всеки от ингредиентите на еластомерната, полимерната композиция внася промени в свойствата на готовото изделие. Изключително е влиянието на технологичния режим на изработка. Предварителното познаване на поведението на композита в условия на механично натоварване и дифузия на заобикалящ флуид е от голямо значение за технолога и е свързано с решаване на сложни задачи.

Характеристики на вулканизатите

Основните характеристики на вулканизатите, които ще се отчитат в настоящата дисертация са свързани с тяхното механично поведение при нормални условия, както и с промяната на поведението им при наличие на проникваща в техния обем околна агресивна среда.

За експериментите в настоящия дисертационен труд са изпитвани два еластомерни състава:

- Бутадиеннитрилов каучук, изграден от бутадиен и акрилонитрил със схематична формула показана по долу

CN

- Полиизопренов каучук, синтетичен аналог на естествения каучук. По микроструктура той представлява 1,4-цисполизопрен, със съдържание на тези звена почти 98%. Като конкретен еластомер сме използвали СКИ - 3 със следната формула

В горните формули *n* и *m* показват степента на полимеризация т.е. броя на повтарящите се елементарни звена написани във формулата.

ОБЕМ НА РАБОТАТА

Първата глава на работата е литературен обзор, от който следват актуалността и целта на дисертацията:

Да се предложи решение на свързаната задача за пълзене и дефектиране на вулканизати при наличие на проникваща околна среда при уточнени изходни уравнения на пълзенето и дефектирането.

Във връзка с така поставената цел се налага решаването на следните задачи:

- Да се изследва критичната концентрация на дефекти за изследваните вулканизати;
- Да се намерят подходящи решения на уравнението на Фик и се определи коефициента на дифузия за разглежданите материали;
- Да се намери подходяща теория на пълзенето за прецизно описване на вискозоеластичността при големи деформации;
- Да се предложи усъвършенстван модел на теорията на Качанов за дефектиране при наличие на дифундираща среда отчитащ различна скорост на дефектиране в зони с различна концентрация;
- Да се реши свързаната задача за пълзене и дефектиране при наличие на агресивна среда.

Глава 2. ДИФУЗИЯ НА ТЕЧНИ СРЕДИ ВЪВ ВУЛКАНИЗАТИ

Приемаме, че процесът на дифузия не е съпроводен с протичане на химически реакции и набъбване на материала и че уравнението на Фик добре описва този процес. В настоящата работа се изучава кинетиката на дифузия на агресивни, течни индустриални среди във вулканизати с цел по нататъшно изследване влиянието на дифузията върху деформационните им и якостни характеристики. Тук се изучават само среди, които не встъпват в химическо взаимодействие с вулканизата и не причиняват дълбоки структурни промени /набъбване/, т.е такива среди в които вулканизатът макар и с променени свойства запазва носещите си способности на конструкционен матерал.

2.1 Решения на уравнението на Фик (Fick)

В дисертацията са дадени решенията на уравнението на Фик в общия вид за тримерна дифузия, както и за лентови образци и в случая за първите членове от решението в редове уравнението е

$$c(x,t) = \operatorname{erfc}(\frac{h-2x}{4\sqrt{Dt}}) + \operatorname{erfc}(\frac{h+2x}{4\sqrt{Dt}}).$$
(1.26 d)

Тъй-като в глава 5 са необходими решения на уравнения (1.26), за които ще се наложи да бъдат решени спрямо x с цел намиране на дълбочината на проникването във времето, ще дадем едно друго приближение (2.11). Предимството на това приближение е, че то вече може да се разреши спрямо координатата x, за разлика например от (1.26 d), което е неразрешимо спрямо x в явен вид. Предлагаме уравнение (1.26 d) да се замени със следния израз за двустранна дифузия през лентов образец

$$c(x,t) = 1 - \frac{2}{\pi} \arccos(\exp{-\frac{\pi k(h-2x)^2}{32Dt}})$$
(2.11)



Фиг.2.1. Ориентация на правоъгълния паралелепипед в Декартови координати.

Коефициентът k е избран с цел по-добро съвпадение между новопредложеното решение и точното (1.26 с). За нашите материали най-сполучливото значение за k е 0.875.

На фигури 2.2 и 2.3 сме илюстрирали разликата между новите и старите уравнения. Вижда се, че предлаганата апроксцимация е сполучлива.

От изследването на горните формули илюстрирани с тези две фигури може да се направи заключението, че предлаганото приближение е значително по-точно от грубото приближение направено в работата на Ашби. Трябва да се има пред вид разбира се, че там изследването се отнася за специална легирана стомана и проникването е много малко в сравнение с дебелината на образците.



Фиг.2.2 Лентови образци. Разпределение на концентрацията по дебелината на образеца за ПИ вулканизат. С пунктир новопредлаганото решение (2.11), с плътни линии класическото решение.



Фиг.2.3 Лентови образци. Нарастване на концентрацията с времето за ПИ вулканизат. С пунктир новпредлаганото решение (2.11), с плътни линии класическото решение.



Фиг.2.4 Сравнение между различните приближения след 3 часа при дебела стена (полубезкрайна пластина или дебел цилиндър). С прекъсната линия е точното решение. Вижда се, че предлаганото в работата приближение е най-добро.

2.2 Намиране на коефициента на дифузия

За изследване на дифузионните процеси с цел намиране на коефициента на дифузията, най-удобен е сорбционно-тегловия метод, основаващ се на измерване на промяната на теглото на образеца под влияние на дифундиращата течност. Дифузионният процес протича в съдове със съответната течна среда при температура $20^0 \pm 1^0 C$. Периодично образците се изваждат, подсушават се и престояват в ексикатор в продължение на половин час, след което на аналитична везна се определя масата им - m. Експериментите са проведени до пълно насищане с цел получаването на по-пълни и достоверни данни за характера на процеса и неговото математическо описание. Образците са щанцовани от мембрана и са под формата на лента с размери a=15mm; b=3mm; l=100mm, като са пригодени към захватите на стенд за механични изпитания.

На фигура 2.6 експерименталните данни са представени във вид на графическа зависимост между относителното изменение на теглото на образеца в проценти $c_m = \Delta m/m_o$ % и времето t, където $\Delta m = m - m_0$ е абсолютното нарастване на теглото, m_0 е първоначалното тегло на сухия образец. Всяка точка от графиката съответствува на определено измерване. Кривите линии представляват средностатистически резултат получен според програмния продукт MathCad Professional 2001. Те съответстват на статистическо осредняване при допускане на определен характер на разсейване на експерименталните данни.



Фиг.2.6. Дифузионни криви на течни индустриални среди в полиизопренов вулканизат: 1 - Вода, 2 - Машинно масло, 3 - Нафта, 4 - Бензин, 5 - 20% разтвор на сярна киселина.

На фиг. 2.6 крива 1 отразява проникването на вода съответно в полиизопренов вулканизат. Както се вижда от графиката - процесът е твърде бърз. При температура $20^{\circ}C$ след приблизително 1500 часа се достига пълно насищане на образците. Наред с измерването на масата на образците се следи и промяната на размерите им. Беше установено, че максималното увеличаване на размерите не надвишава 0,2 %. Това дава основание да се направи извода, че процесът на проникване на вода във вулканизата не се съпровожда със съществено набъбване на образеца и следователно не са на лице съществени изменения в структурата на изходния материал. Криви 2 и 5 отразяват проникването съответно на машинно масло и 20% р-р на сярна киселина в съответните вулканизати.

Характерът на кривите е плавен, те се стремят към асимптота, съответствуваща на граничното насищане на образците. Както при водата и тук се наблюдава пренебрежимо малко набъбване, и може да се предполага, че проникването на молекулите на маслото и киселината протича главно по пътя на активираната дифузия. Подобно заключение не може да се направи за нафтата и бензина. Това се вижда нагледно от графиките, показващи изменението на средната им концентрация, криви 3 и 4, съответно 8 и 9. След изтичане на 1200 часа не настъпва нарастване, а намаляване на теглото на образците. Това дава основание да се предполага, че наред с процесите на дифузия протича разтваряне и миграция на частици от материала в заобикалящата среда, както и химични реакции.

За да се установи количествена връзка между концентрацията на течност в образеца и промяната на механичните му свойства е необходимо да се определи коефициентът на дифузия - D. В нашия случай съгласно Фиг.2.1, при лентови образци дифузията е едномерна, двустранна, проникването се извършва по направление на x, т.е $\lambda = h/2$ и уравнение (1.25) добива вида

$$\frac{\partial C(y,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(y,t)}{\partial y^2}$$
(2.14)

При начални условия C(y, 0) и гранични условия $C(\pm h/2, t) = C_s$ решението приема вид, при който за големи стойности на критерия F_0 , с достатъчна точност решението може да се ограничи до един член от безкрайния ред на точното

$$c_{m} = \frac{C_{m}}{C_{s}} = 1 - \frac{8}{\pi^{2}} \exp[-\frac{1}{4}\pi^{2}F_{0}].$$

$$F_{o} = \frac{Dt}{(h/2)^{2}} \qquad .$$
(2.19)

където

От горното уравнение за коефициента на дифузия се получава израза

$$D = -\frac{h^2}{\pi^2 t} \left[\ln \frac{\pi^2}{8} + \ln(1 - \frac{C_m}{C_s}) \right] .$$
 (2.20)

След престрояване на експерименталните данни в координати $\ln(1 - \frac{C_m}{C_s})$] - абсо-

лютно време на експозиция на образците беше установено, че за две от изследваните среди - нафта и бензин зависимостите не са линейни, което обстоятелство може да служи за потвърждение, че при закона на Фик е неприложим.

В дисертацията от фигури от 2.8 до фиг. 2.11 са показани резултатите от статистическата обработка на сорбционните криви за двата вулканизата и средите отговарящи на изискването за отсъствие на химическа реакция. Тук показваме само фигура 2.8



Фиг.2.8 Нарастване на относителната средна концентрация на вода в ПИ вулканизат. Плътната линия е статистическо осредняване.

В таблица 2.1 са обединени резултатите от изчисленията за коефициента на дифузия на вулканизатите.

Параметър	D
Дименсия	$m^2/h \times 10^{-9}$
ПИ § вода	2.425
ПИ § маш. м-ло	4.829
БН § вода	2.271
БН § маш. м-ло	1.504

Таблица 2.1 Коефициенти на дифузия D за изследваните вулканизати в съответната среда

Пресмятанията показват, че за различни средни концентрации, коефициентът на дифузия се мени в тесни граници и с достатъчна за инженерната практика точност може да се счита за постоянна величина.

2.3 Намиране на средната концентрация при тънки лентови и квадратни образци

Това се налага за идентифициране на параметрите на дефектирането от кривите на Вьолер. В тези образци трябва да осигурим хомогенно поле на концентрация със стойност равна на първата критична концентрация (виж глава 3). От уравнение (1.26с) след преработка за средната относителна концентрация при тънки лентови образци получаваме

$$c_m = \frac{C_m}{C_s} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{8}{(2i-1)^2 \pi^2} \exp{-\frac{(2i-1)^2 \pi^2 Dt}{h^2}} \qquad (2.22)$$

По същия начин за тънки квадратни образци имаме

$$c_m = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{8}{(2i-1)^2 \pi^2} \frac{8}{(2j-1)^2 \pi^2} \exp[((2i-1)^2 + (2j-1)^2)] \frac{\pi^2 Dt}{h^2}.$$
 (2.23)

В уравнения (2.22) и (2.23) е отчетено, че

$$\mu_i^2 = \frac{(2i-1)^2 \pi^2}{4}, \quad B_i = \frac{8}{(2i-1)^2 \pi^2}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{8}}, \quad K_1^2 = 0.5$$

Забележка: Образците трябва да са "тънки" за да се осигури крива на концентрация по дебелината на пластината (по сечението на квадратния образец) близка до константа. Това може да се проверява по уравнение (1.26с) при задаване на времето t_c за достигане на съответната средна критична концентрация c_c (виж глави 3 и 5). За целта уравнение (1.26с) за случаите на лентов и квадратен образец добива вида

$$c(x,t) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{4}{(2i-1)\pi} \cos\left[\frac{(2i-1)\pi}{h}x\right] \exp\left[-\frac{(2i-1)^2 \pi^2 Dt_c}{h^2}\right] .$$
(2.24)
$$c(x,y,t_c) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{4}{(2i-1)\pi} (-1)^{j+1} \frac{4}{(2j-1)\pi} \cos\left[\frac{(2i-1)\pi}{h}x\right] \cos\left[\frac{(2j-1)\pi}{h}y\right]$$
(2.24)

$$\times \exp\left[\frac{(2i-1)^{2}\pi^{2}}{8} + \frac{(2i-1)^{2}\pi^{2}}{8}\right] D\frac{8}{h^{2}}t_{c}.$$
(2.25)

2.4 Заключение от глава 2

В заключение на тази глава ще отбележим, че като приблизително решение на уравнението на Фик е предложено едно ново уравнение, което дава нарастването на концентрацията на проникваща среда (дифузията) по координатите и по времето. Това уравнние е по-прецизно от използваните в литературата приближения и може да бъде разрешено спрямо координатата с цел намиране на нарастването на относителната площ на проникване с времето. Последното е необходимо условие за решаване на свързаната задача – глава 5.

3. ГЛАВА. ДЕФЕКТИРАНЕ И ДЪЛГОТРАЙНОСТ

3.1 Отчитане на началните несъвършенства

Тази глава има за цел да определи дълготрайността на твърдите тела при статични опънови натоварвания въз основа на натрупването на дефекти с отчитане на две особени зони (фази) на дефектиране. Въз основа на разработката се предлага двуфазен модел на дефектиране с различна структура на зоните. Първата зона е без начални несъвършенства, докато втората зона съдържа началните несъвършенства, които имат различна природа и винаги имат място в реалните материали. При наличие на проникваща среда първата зона може да се възприема като област с малка концентрация, при която дефектирането се развива по-бавно, а втората като зона с голяма концентрация на проникващата среда, където дефектирането се извършва много бързо в началото. Двете зони (фази) са свързани и работят успоредно - фиг. 3.1. Обемното съдържание на първата зона е f, а на втората (1-f). Материалът на първата зона е подложен на непрекъснато нарастващи ефективни нормални напрежения - $\sigma_{eff,1}$. За тези ефективни напрежения на базата на модела на Качанов [29] може да напишем

$$\sigma_{eff,1} = \frac{\sigma}{1 - D} f , \qquad (3.1)$$

където D е параметърът на дефектирането, а σ - номиналното напрежение. Тук скоростта на дефектиране непрекъснота нараства до насищането с дефекти.

Материалът на втората зона в началото е подложен на големи ефективни напрежения $\sigma_{eff,2}$ поради наличието на началните несъвършенства. Тези ефективни напрежения непрекъснато намаляват поради преразпределянето на напреженията и разрушаването на началните несъвършенства. За тях може да напишем

$$\sigma_{eff,2} = \frac{\sigma}{D} (1 - f) \,. \tag{3.2}$$



Фиг. 3.1 Схема на двуфазния модел на дефектиране

Тук скоростта на дефектиране непрекъснота намалява до насищането с дефекти. След сумиране на двете ефективни напрежения от (3.1) и (3.2) за резултантното ефективно напрежение получаваме

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma}{1-D} f + \frac{\sigma}{D} (1-f) = \varphi(D)\sigma.$$
(3.3)

Ясно е, че функцията $\varphi(D) = \frac{f}{1-D} + \frac{1-f}{D}$ има смисъл на концентрационна функция.

Обемното съдържание на идеалната част f представлява структурен параметър. Това би могло да се изрази и по друг начин, а именно, че обемното съдържание на началните несъвършенства (1- f) представлява структурен параметър. Това съдържание би могло да се измери директно и индиректно. Изложеният по-горе двуфазен (двузонов) модел може да има и друга интерпретация. При положение, че в материала има проникваща околна среда (дифузия), то в една част от материала, където концентрацията е близка до максималната за съответната двойка, дефектирането в началото е ускорено. В останалата част с проникнала околна среда с по-малка концентрация дефектирането се извършва по обикновенната схема на Качанов. В частта от материала незасегната от средата може да приемем, че дефектирането е много слабо и да го пренебрегнем. При опън тези части могат да се изразят като части от напречното сечение – виж глава 5.



Фиг.3.2 Натрупване на дефекти във времето с използване на предлагания в дисертацията модел (дебела линия) и този на Качанов (тънка линия)

Кривите на дефектиране според предлагания тук модел имат инфлексна точка, чието положение зависи от структурния параметър f. Равновесието между ускорения и забавения процес на дефектиране в двете зони отговаря на тази инфлексия - Фиг. 3.2.

На тази фигура времето е разделено на времето за достигане на критично състояние (относително време за разрушаване). Когато нарастването на дефекти е преди инфлексията, преобладава разрушаване на началните несъвършенства. Дефектирането на идеалната част доминира след тази точка. Критичното състояние (failure) се достига когато D достигне критична стойност $D^* < 1$. Това критично дефектирано състояние (КДС) зависи от много фактори. Ще го намерим и чрез въвеждане на две скорости на деформиране (голяма еталонна за натрупване на дефекти и малка за сравнение) – виж § 3.3.

3.2 Закон за скоростта на дефектиране

Моделът се допълва от един нелинеен закон на дефектирането, който може да бъде степенна или експоненциална (от тип Арениус) функция на ефективните напрежения

$$\frac{dD}{dt} = H(\sigma_{eff})^m = H\varphi(D)^m \sigma^m, \qquad (3.5)$$

$$dD/dt = \frac{1}{A_o} \exp{-\frac{E - \gamma \sigma_{eff}}{kT}} = dD/dt = \frac{1}{A_o} \exp{-\frac{E - \gamma \varphi(D)\sigma}{kT}}.$$
(3.6)

Тук t е времето; H, m съответно A_o , E, γ са параметри определящи се опитно; k е константата на Болцман; а T абсолютната температура. Използването на втория закон (3.6) има известно предимство за идеални твърди тела (каквито са кристалите или напълно

ориентираните полимери например). При тях A, E, h имат съответно смисъл на периода на на атомните трептения, енергията на активация на разрушаването на химичната връзка и атомния обем. При реалните тела обаче тези параметри се нуждаят от допълнително уточнаване. Освен това A зависи от напрежението. Тази зависимост се определя трудно. След интегриране на (3.5) съответно на (3.6) стигаме до кривите дефектиране - време фиг.3.2

$$t = \frac{\int_{0}^{D} \varphi^{-m} dD}{H\sigma^{m}}$$
(3.7)
$$t = A_o \int_{0}^{D} \exp \frac{E - \gamma \varphi(D)\sigma}{kT} dD.$$
(3.8)

Изследването на връзките (3.7) и (3.8) показват, че кривите на натрупването на дефекти и в двата случая имат S - образен характер - виж фиг.3.2 и фигурите по-долу. Много експериментални резултати показват, че кривите на дефектиране са S-криви. Въвеждат се много експериментални параметри и моделите изискват значителна експериментална подготовка. Нашите криви на дефектиране имат инфлексна точка чието положение зависи от структурния параметър f – свързан с имащите физически смисъл начални несъвършенства. Критичното състояние ще настъпи когато D достигне една критична стойност $D^* < 1$.Тази критична концентрация на дефектите е намерена в следващия § 3.3.

3.3 Критична концентрация на дефектите и крива на Woehler

Настоящата глава е насочена към определянето на критичната концентрация на дефектите. Известно е, че добре познатият параметър на дефектирането на Katchanov D, който варира в граници от 0 (недефектирало тяло) до 1 (напълно дефектирало тяло) не може да достигне стойност 1 поради сливането на пукнатините. Тук се предлага прост метод за определяне на критичната концентрация на дефекти (ККД) - величина важна за намиране на живота на конкретни образци. Съществуват експериментални подходи за намиране на критичното дефектиране. Разработен е подход за намиране на дефектирането във времето, който се състои в следното. Приема се някакъв критерий за гранично дефектиране (излизане на материала от строя). При крехките материали това е разделянето им (разрушаването) на две части. При жилаво-пластичните или силно вискозни материали това може да бъде достигането на максимума на диаграмата напрежениедеформация. При еластомерите като критерий за разрушаване може да се избере началото на промяната на цвета на материала. Вместо класическото уравнение на дефектиране $\dot{D} = D(\sigma, D)$ - виж (3.5), се предлага подобно, но вместо напрежението се въвежда скоростта на деформиране $\dot{\varepsilon}$, която лесно може да се диктува (контролира) от експериментатора

$$\dot{D} = \dot{D}(\dot{\varepsilon}, D) \,. \tag{3.9}$$



Фиг.3.3. Дефектиране при две скорости на програмирано натоварване - горе.

Крива на натрупване на дефекти – долу.

На фиг.3.3 е показана схемата на експериментите за получаване на кривата на натрупване не дефекти във времето. Образците се подлагат на предварително деформиране (дефектиране) с голяма скорост $\dot{\varepsilon}_{e}$ за определено време t_1 , след което скоростта рязко намалява $\dot{\varepsilon}_{o}$ (тази скорост трябва да е малка, за да не предизвиква дефектиране съизмеримо с това при голямата скорост $\dot{\varepsilon}_{e}$) и експериментът продължава до достигане на избрания стадии на 'разрушаване' - достигането на максимума на диаграмата напрежениедеформация или промяната на цвета на материала при силно деформиращи се материали. След това времето за задържане с голямата еталонна скорост t_1 се повишава до t_2 и се продължава с малката скорост до 'разрушаване'. Това се повтаря няколко пъти с нарастващи времена почти до времето за разрушаване с голямата скорост $\dot{\varepsilon}_{e}$. Вижда се, че граничните деформации (до достигане на критично състояние според приетия критерий) са по-малки от предходните получени при по-кратко време на предварително задържане (дефектиране) с голяма скорост на деформиране. Приема се, че разликата между граничната деформация при малката скорост без предварително дефектиране с голямата скорост и граничните деформации при нарастващи времена на предварително задържане с голяма скорост е интегрална величина характеризираща натрупването на дефекти. Ако тази разлика се раздели на граничната деформация без предварително задържане ще получим параметъра на дефектиране на Качанов D. Задавайки различна степен на дефектиране (в нашия пример от t_1 до t_3), може да получим три точки от кривата на натрупване на дефекти. Тук нас ни интересува относителната величина на граничната деформация при задържане близко до граничното състояние при $\dot{\varepsilon}_e$. Оказва се, че винаги има една разлика, която съответства на граничната степен на дефектиране D^* .

Сега този подход ще бъде използван за определяне на Вьолеровите криви.

Ако в уравнения (3.7) и (3.8) положим $D \to D^*$ ще получим връзката гранично (опасно) напрежение – време до разрушаване. И така кривата разрушаващо напрежение - време до разрушаване ($\sigma_f - t_f$) за първия закон за скоростта на дефектиране се получава от уравнвния (3.7) за $D \to D^*$ и за $t \to t_f$

$$t_{f} = \frac{\int_{0}^{D^{*}} \varphi^{-m}(D) dD}{H^{m}(\sigma_{f})^{m}}.$$
(3.10)

За другия закон на дефектиране от ур. (3.8) имаме респективно

$$t_f = A_o \int_0^{D^*} \exp \frac{E - \gamma \varphi(D) \sigma_f}{kT} dD \quad .$$
(3.11)

Тук ще отбележим, че (3.11) не може да бъде използвано за нашите вулканизати, защото в логаритмичен мащаб е права линия. Кривата по уравнение (3.10) за изследваните материали е показана от фигура 3.4 нататък.

За намиране на параметрите в (3.10) са необходими две (i = 1, 2) експериментални точки-разрушаващо напрежение σ_{fi} и време до разрушаване t_{fi} . При това положение от уравнение (3.10) за изчисляване на параметрите H и m имаме

$$m = \frac{\ln \frac{t_{f2}}{t_{f1}}}{\ln \frac{\sigma_{f1}}{\sigma_{f2}}} , \qquad \qquad H = \frac{\int_{0}^{D^{+}} \varphi^{-m}(D) dD}{t_{fi} (\sigma_{fi})^{m}} . \qquad (3.12)$$

Във втората ф-ла на (3.12) *i* е или 1 или 2.

3.4 Криви на Вьолер за изследваните вулканизати в съответни среди

На фигури 3.4-3.6 са показана кривите на Вьолер за БН вулканизат и критичната концентрация на съответните среди. На фигури 3.7-3.10 са показани кривите на Вьолер за ПИ вулканизат и критичната концентрация на същите съответни среди. Параметрите са систематизирани в таблица 5.3 (глава 5). Тук е показана само фиг.3.4.

Забележка. Идентификацията на параметрите на всички криви от тук нататък може да бъде проследено в приложението с програмите. Таблица с тези параметри е дадена в глава 5.





Фиг.3.4 Крива на Вьолер за БН вулканизат при първата критична концентрация на вода. С плътна линия – уравнение (3.10), с точки – експериментални данни от три изпитвания за всяко напрежение

Експерименталните константи са следните:

За уравнение (3.10) според (3.12) m = 2.879, $H = 2.606 \times 10^{-6}$.

За уравнение (3.11) $D^* = 0.321$, $k = 1.3806 \times 10^{-23}$ [J/K], $A_o = 1.917 \times 10^{-8} [1/\text{sec}]$, $U = 0.99 \times 10^{-19}$ [J], $\gamma = 0.7 \times 10^{-27} [\text{m}^3]$, T = 297 [K], f = 0.531. За параметъра f виж глава 5 уравнение (5.13).

3.5 Заключение от глава 3

Тук може да направим следните заключения. Влиянието на физичните и геометричните параметри описани по-горе е сложно и многопосочно. Голяма гранична концентрация на пукнатини може да се достигне само в случай на голяма пукнатиносъпротивляемост и силно изразено пластично поведение. Изследванията показват, че D^* за много материали е ограничена между 0.2 (материали в сравнително крехко състояние и по-слабо устойчиви на пукнатиноразпространение) и 0.8 (материали с по-изразено пластично поведение и по-устойчиви на пукнатиноразпространение). В настоящата глава е приложена двускоростна методика за определяне на дефектирането във времето и за намиране на критичната концентрация на дефекти преди достигането на критичното състояние.

Предложеният модел на дефектиране успешно описва механичното поведение до разрушаване на различни вулканизати при статично натоварване. S - образната крива на натрупване на дефекти също добре се описва от едно единствено уравнение за разлика от предлаганите двуетапни подходи.

Отчитането на началните несъвършенства има съществено предимство при материали с технологични дефекти или, което е важно за настоящата работа, в случаите на материал съдържащ дифундирал флуид. Относителната зона на проникване е своего рода зона на начални несъвършенства, тъй-като там дефектирането е ускорено.

ГЛАВА 4. НЕЛИНЕЙНА ЕЛАСТО-ВИСКОЗНОСТ ПРИ ГОЛЕМИ ДЕФОРМАЦИИ

Каучукоподобните материали между които са и нашите вулканизати са еластовискозни материали. Те се деформират много, поведението им е нелинейно с нарастване на приложеното напрежение. Пълзенето им също е нелинейно по отношение на прилаганите напрежения. Последната нелинейност се наблюдава във времето при неговото изключване от кривите на пълзене – от така наречените изохрони. При това положение се налага разглеждането и описването на три различни нелинейности.

4.1 Нелинейна еласто-вискозност при малки деформации

Най-лесно линейните наследствени уравнения могат да се обобщят за отчитане на нелинейно механично поведение посредством подхода на Ржаницин.

За скоростта на деформацията $\hat{\varepsilon}$ в този обобщен случай след диференциране по времето от уравнение (1.7) имаме

$$\dot{\varepsilon}(t) = \varepsilon_o \left(\sigma / \sigma_o\right)^n K(t), \qquad \dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}_o \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right) \quad , \tag{4.3}$$

n

където очевидно

$$\varepsilon_o = \sigma / E$$
 u $\dot{\varepsilon}_o(t) = \varepsilon_o K(t)$ (4.3a)

Тук (4.3) е в сила, ако $\sigma \ge \sigma_o$. В другия случаи поведението е линейно и се полага $\sigma/\sigma_o = 1$, което е все едно да се ползва уравнение (1.7) при n = 1.

Такова изразяване на скоростта на нелинейното наследствено деформиране се налага за въвеждането и в основните уравнения описващи свързаната задача (виж глава 5). В горните уравнения σ - осовото напрежение, σ_o - граничното осово напрежение на линейност на пълзенето и $\dot{\varepsilon}_o$ - съответната скорост на деформиране в линейната област.

4.2 Нелинейна еластичност при големи деформации

Еластомерите се деформират много и тяхното еластично поведение не може да се описва от закона на Хук. Тук под еластично поведение имаме предвид мигновенната еластичност от уравнение (1.7) зададена от отношението пред скобите σ/E . Този израз трябва да се промени за да бъде в състояние да отчита големите еластични деформации на каучукоподобните вулканизати.

Тук ще използваме теорията на големите деформации. Материалите се приемат за изотропни и несвиваеми. При каучукоподобните материали най-сполучливи са се оказали моделите на Муни-Ривлин и нео-Хуков'ия модел. В съответствие с горните модели се въвеждат следните термодинамични потенциали

W =
$$\frac{G}{2}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$
, (4.4a)

$$W = \frac{1}{2}(\varsigma - \chi)(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + \frac{\chi}{4}(\lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2 - 3), \qquad (4.4b)$$

където *G* е вторият модул на Юнг; ζ и χ са експериментално определящи се параметри на база на мигновенните криви сила-удължение, а λ_i са големите относителни удължения по главните направления определящи се от израза

$$\lambda_i = 1 + \varepsilon_i \,. \tag{4.5a}$$

Тук i = 1, 2, 3, а ε_i са главните деформации по Коши (класическите при малки премествания използвани в предишния параграф).

При несвиваемите материали $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ и тогава при опън за потенциалите (4.4a) и (4.4b) следва

W =
$$\frac{G}{2}(\lambda^2 + 2\lambda^{-1/2} - 3)$$
 (4.5c) W = $\frac{1}{2}(\zeta - \chi)(\lambda^2 + 2/\lambda - 3) + \frac{\chi}{4}(1/\lambda^2 + 2\lambda - 3)$ (4.5d)

В теорията на големите деформации се показва, че осовата сила при опън $Q(\lambda)$ се дава от израза

$$Q(\lambda) = S_o \frac{dW}{d\lambda} , \qquad (4.6)$$

Където S_o е началното сечение на образеца свързано с текущото $S(\lambda)$ според израза $S(\lambda) = \frac{S_o}{\lambda}$. Въз основа на (4.5с), (4.5 d), (4.6) се стига до следните изрази за осовата сила при опън на силно деформиращи се материали (в зависимост от относителното удължаване) при двата модела съответно

$$Q(\lambda) = S_o G \frac{\lambda^3 - 1}{\lambda^2}. \qquad (4.8a) \qquad \qquad Q(\lambda) = S_o G \frac{\lambda^3 - 1}{\lambda^2} (\varsigma - \chi(\frac{1}{2\lambda} - 1)). \qquad (4.8b)$$

Следващите фигури 4.1 и 4.2 показват мигновенната неленейност на бутадиеннитриловия и полиизопреновия вулканизати. Вижда се, че двата модела дават добри резултати. Тук ние ще използваме нео-Хуков'ия модел. Той има предимството, че не изисква да се разполага с цялата крива сила- преместване за определяне на параметрите в уравнението му (достатъчен е еластичният модул в началото - мигновенният).

Връзките (4.8) трябва да се изразят посредством деформациите на Коши и да се заместят в (4.3), за да се отчетат големите деформации.

Това става по следния начин. На базата на (4.8) ще изведем връзките мигновенно напрежение-деформация, за двата модела, които дават нелинейността в еластичната част на уравненията на наследствеността (4.3). Тук трябва да отчетем, че при несвиваеми материали между мигновенните модули на Юнг има следната връзка

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} = \frac{E}{3}.$$
 (4.9)

Това е така защото коефициентът на Поасон е $\nu = 0.5$. Освен това от (4.6) имаме и връзката

$$\sigma(\lambda) = \frac{Q(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{Q(\lambda)}{S_o} \lambda .$$
(4.10)

Тогава от (4.8), (4.9), и (4.10) стигаме до следните връзки напрежение относително удължение при малки времена

$$\sigma(\lambda) = \frac{E}{3} \frac{\lambda^3 - 1}{\lambda}. \qquad (4.11a) \qquad \qquad \sigma(\lambda) = \frac{E}{3} \frac{\lambda^3 - 1}{\lambda} (\varsigma - \chi(\frac{1}{2\lambda} - 1)) \qquad (4.11b)$$

Уравнения (4.11) може да се представят и като връзка напрежение деформация на базата на (4.5а). Изразите изглеждат така

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{E}{3} \frac{(1+\varepsilon)^3 - 1}{1+\varepsilon}.$$
 (4.12a)
$$\sigma(\varepsilon) = \frac{E}{3} \frac{(1+\varepsilon)^3 - 1}{1+\varepsilon} (\zeta - \chi(\frac{1}{2(1+\varepsilon)} - 1))$$
 (4.12b)

Уравнения (4.12) трябва да се разрешат спрямо деформациите за да стигнем до нелинейната връзка напрежение-деформация при силно деформиращи се материали. Тези уравнения са от трета и четвърта степен съответно и може да се напишат в следния каноничен вид от (4.11)



Фиг.4.1 Относителна опънова сила относително удължение (елонгация) според нео-Хуко'вия закон - уравнение (4.8a) и според този на Муни-Ривлин – уравнение (4.8b) за двата вида вулканизати.

$$\lambda^{3} - \frac{3\sigma}{E}\lambda - 1 = 0, \quad (4.13a) \qquad (\varsigma + \chi)\lambda^{4} - 0.5\chi\lambda^{3} - \frac{3\sigma}{E}\lambda^{2} - (\varsigma + \chi)\lambda + 0.5\chi = 0. \quad (4.13b)$$

Решението на уравнение (4.13а) по формулата на Cardano при отчитане на (4.5а) изглежда така

$$\varepsilon = \varepsilon(\sigma) = \sqrt[3]{0.5 + \sqrt{0.25 - (\sigma/E)^3}} + \sqrt[3]{0.5 - \sqrt{0.25 - (\sigma/E)^3}} - 1.$$
(4.14a)

Решението на уравнение (4.13b) по формулата на Ferrari при отчитане на (4.5a) изглежда така

$$\varepsilon = \varepsilon(\sigma) = \frac{-0.5\chi}{4(\varsigma - \chi)} + \frac{W(\sigma) + \sqrt{-(3\alpha(\sigma) + 2y(\sigma) + 2\beta(\sigma)/W(\sigma))}}{2} - 1, \qquad (4.14b)$$

където е положено

$$\begin{aligned} \alpha(\sigma) &= \frac{-3(0.5\chi)^2}{8(\varsigma + \chi)^2} - \frac{3\sigma/E}{\varsigma + \chi} , \qquad \beta(\sigma) = \frac{-(0.5\chi)^3}{8(\varsigma + \chi)^3} + \frac{3\sigma\chi/E}{4(\varsigma + \chi)^2} - 1 , \\ \gamma(\sigma) &= \frac{-3(0.5\chi)^4}{256(\varsigma + \chi)^4} - \frac{3\sigma(0.5\chi)^2/E}{16(\varsigma + \chi)^3} + \frac{3\chi}{8(\varsigma + \chi)} , \qquad Q(\sigma) = -\frac{1}{108}\alpha^3(\sigma) + \frac{1}{3}\alpha(\sigma)\gamma(\sigma) - \frac{1}{8}\beta^2(\sigma) , \\ P(\sigma) &= -\frac{1}{12}\alpha(\sigma) - \gamma(\sigma) , \qquad R(\sigma) = -\frac{1}{2}Q(\sigma) - \sqrt{\frac{Q^2(\sigma)}{4} + \frac{P^3(\sigma)}{27}} , \end{aligned}$$

$$y(\sigma) = \frac{5}{6}\alpha(\sigma) + \sqrt[3]{R(\sigma)} - \frac{P(\sigma)}{3\sqrt[3]{R(\sigma)}} \qquad , W(\sigma) + \sqrt{\alpha(\sigma) + 2y(\sigma)}$$

Кривите напрежение деформация според уравнения (4.12a, b) или което е същото според (4.14a, b) изглеждат както е показано на фигура 4.2. Експерименталните резултати на Фиг.4.1 показват, че нео-Хук'овия закон добре описва мигновенното поведение на БН вулканизата, но за ПИ вулканизата трябва да се прилага по-гъвкавия модел на Муни-Ривлин.

Забележка: Приемането за несвиваемост на каучукоподобните вулканизати е напълно приемливо. За нашите материали за коефициента на Поасон бяха получени съответно стойности от 0.485 за БН вулканизата и 0.49 за ПИ вулканизата.



Фиг.4.2 Опъново напрежение - деформация според нео-Хуко'вия закон (4.14а) и според закона на Муни-Ривлин (4.14 b) за двата вида вулканизати. С плътна линия - БН, с прекъсната линия - ПИ вулканизат.

4.3 Нелинейна еласто-вискозност при големи деформации

Връзката на деформациите на Коши чрез напрежението под формата $\varepsilon_o = \varepsilon_o(\sigma)$ (4.14) ще използваме като мигновенна нелинейност в наследственото уравнение на връзката за скоростта на деформиране – второто уравнение на (4.3). Уравнение (4.3) въз основа на (4.14) изглежда така (тук вече първото уравнение на (4.3а) не е в сила)

$$\dot{\varepsilon}(t) = \varepsilon_o(\sigma) \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^n K(t) \,. \tag{4.15}$$

1.Мигновенни (с постоянна скорост на деформиране или по други начини) идентифицируеми от (4.14). Тук ще отбележим, че (4.14а) е едно твърде сполучливо уравнение съдържащо само един параметър за описване на сложната нелинейна еластичност и това е еластичният модул на Юнг – *E*. 2 .Експерименти на базата на кривите на релаксация (или на пълзене) на напрежението в линейната област при малки наложени деформации. Тези параметри са идентифицируеми от (4.2) при малки напрежения $\sigma \leq \sigma_o$, където трябва да положим $\sigma/\sigma_o = 1$

3.Експерименти на базата на изохронните криви на пълзене (или релаксация). Тези параметри са идентифицируеми при големи напрежения $\sigma > \sigma_a$ - фиг.4.6.

На следващите фигури идентифицирането на горните параметри е илюстрирано за единия вулканизат. На фигура 4.3 е показана кривата на релаксация, а на фиг.4.4 е показана съответната крива на пълзене за БН вулканизат при напрежение на границата на нелинейността (виж таблица 4.1). Вижда се, че наследствената теория с ядро на Колтунов добре описва временните ефекти дължащи се на вискозността. За подробности виж приложението с програмите.



Фиг.4.3 Релаксация на напрежението в БН вулканизат

Фиг.4.4 Крива на пълзене за БН вулканизат

Таблица 4.1 Еластовискозни характеристики на изследваните вулканизати

характеристики	Еластовискозни					
	мигновенни			наследствени		
параметри	Ε	$\sigma_{_o}$	п	A	α	β
дименсия	MPa	MPa	-	-	-	-
Полиизопрен	1.82	0.75	1.71	0.0032	0.97	0.0140
Бутадиеннитрил	3.02	0.50	1.55	0.0029	0.77	0.0089

На следващата фигура (4.5) е показана нелинейната изохронна крива напрежение – деформация за БН вулканизат при напрежения по-големи от границата на нелинейността:



Фиг.4.5 Нелинейност на БН вулканизат (изохрони при 10, 50 и 100 часа)

4.4 Заключение от глава 4

В тази глава са изведени в краен вид мигновенните връзки напрежение-деформация според нео-Хуковия модел и модела на Муни-Ривлин. Тези връзки са заложени в наследствено уравнение за прогнозиране на пълзенето и релаксацията. Отчита се нелинейност на вискозното поведение при наличие на подобие в изохронните криви. Експерименталните резултати за ПИ и БН вулканизати показват много добро съвпадение с теоретичните прогнози.

ГЛАВА 5. ПЪЛЗЕНЕ И ДЕФЕКТИРАНЕ ПРИ НАЛИЧИЕ НА АГРЕСИВНА СРЕДА

Целта на настоящата глава е доразвиване на теоретични и експериментални процедури за моделиране на поведението на вулканизати. Моделите ще бъдат насочени към предсказване на техния експлоатационен живот въз основа на проследяване на процесите на дифузия, пълзене и дефектиране. Тази глава фокусира вниманието върху конкретни индустриални проблеми свързани с използването на лентови образци от различни по състав вулканизати намиращи се в агресивни среди.

Валидирането на модели за еволюцията на дефектите при комбинирано въздействие на среда, концентрация и механично натоварване е проблем изискващ решаване на уравнението на Фик при променлив коефициент на дифузия и използване на модел на дефектирането отчитащ различните зони на проникване. За решаването на тези задачи се налага едно обобщение на моделите на Ашби и Качанов, което ще доведе до по-сложни системи диференциални уравнения.

5.1 Модел на дефектиране отчитащ влиянието на околна среда

Предложеният в глава 3 двузонов модел на дефектиране третиращ две различни структурни зони на материала ще бъде използван в тази глава за по-прецизно отчитане на процеса на дефектиране. Там стигнахме до следния израз за резултантните ефективни напрежения в едномерния случай:

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma}{1-D} f + \frac{\sigma}{D} (1-f) = \phi(D)\sigma.$$
(5.1)

Функцията

$$\phi(D) = \frac{f}{1-D} + \frac{1-f}{D}$$
(5.2)

представлява функция на концентрация на напреженията. Относителната обемната част без несъвършенства /идеалната част/ f в общия случай е структурен (морфологичен) параметър. Тази част може да се разглежда обаче и като част с проникнала среда с концентрация далече от граничната, за разлика от останалата част, която дефектира ускорено поради достигнатата при нея гранична концентрация.

След приемане на закон за скоростта на дефектиране стигнахме до следните криви на Woehler

$$t_{f} = \frac{\int_{0}^{D^{*}} \phi^{-m} dD}{H (\sigma_{f})^{m}} .$$
 (5.3)

Разглеждат се образци с големи размери по y и z, докато размерът h по x е много по-малък.

В общия случай решението на уравнението на Фик посредством редове има два варианта, които не могат да се разрешат спрямо координатите. Приблизителното решение при измерване на *x* от средата предлагано от нас в глава 2 изглежда така

$$c(x,t) = 1 - \frac{2}{\pi} \arccos \frac{1}{\exp(\frac{\pi k}{8D_{ox}} \frac{(h-2x)^2}{4t})}.$$
 (5.7)

Уравнение (5.7) може да се реши спрямо дълбочината на зоната на проникване, след което за относителната площ на проникване след преобразуване и с помощта на (фигура 5.1) следва

$$w(t) = \frac{2\sqrt{Kt}}{h}.$$
 (5.12) KEDETO $K = \frac{8D}{\pi k} \ln(\sec \frac{\pi}{2}(1 - \frac{c_c}{c_s})).$

Фиг.5.1 Дълбочина и площи на зоните на проникване и дефектиране при атака отвън на лентов образец. Напрежения действащи в различните зони и съответните концентрации.

По-нататък изразяваме скоростта на нарастване на относителната площ на проникване чрез самата относителна площ

$$\dot{w} = \frac{2K}{h^2 w}.$$
(5.13a)

Горните преобразувания се налагат поради необходимостта да се достигне до свързана задача по отношение на пълзенето, проникването и дефектирането (виж по-долу). По същия начин се стига и до еволюцията на силно дефектиралата относителна площ при

положение, че материалът дефектира по-интензивно при достигане на концентрация $c_f > c_c$ - Фиг. 5.1

$$\dot{w} = \frac{2K_f}{h^2 w},\tag{5.136}$$

$$K_{f} = \frac{8D}{\pi k} \ln(\sec \frac{\pi}{2} (1 - \frac{c_{f}}{c_{s}})) .$$
 (5.14)

където

Сега е необходимо да се намери относителната част с ускорено дефектиране 1- f, която да се замести в израза за концентрационната функция на напреженията (да не се бърка с концентрацията на средата). Това е необходимо за по-прецизно определяне на параметрите H и m в кривите на Вьолер. Ще намерим f по следния начин. При хомогенизиране на концентрацията на средата в образеца когато времето клони към това за достигане на критичната концентрация c_c , т.е. $t \to t_c$, относителната площ на зоната на дефектиране $w(t_c) \to 1$ и едновременно с това $x_d \to h/2$. Тогава от (5.12) следва

$$w(t_c) = \frac{2\sqrt{Kt_c}}{h} = 1$$
 (5.15)

От подобни разсъждения за $w_f(t_c)$ намираме

$$w_f(t_c) = \frac{2\sqrt{K_f t_c}}{h}.$$
 (5.16)

Отчитаме че $w(t_c) \rightarrow 1$ и решаваме уравн. (5.15) спрямо времето $t_c = \frac{(wh)^2}{4K}$ и заместваме в (5.16)

$$w_f = \sqrt{\frac{K_f}{K}} \ . \tag{5.17}$$

Окончателно от горното уравнение (5.17) имаме

$$f = 1 - \sqrt{\frac{K_f}{K}}$$
, (5.18) където $\frac{K_f}{K} = \frac{\ln(\sin \frac{\pi}{2} \frac{c_f}{c_s})}{\ln(\sin \frac{\pi}{2} \frac{c_c}{c_s})}$

Тук в случая на несвързана задача (предекспозиция в средата с последващо натоварване) е необходимо да се решат предварително уравнения (5.13) спрямо съответните относителни площи на дефектиране. Това става лесно. Получават се следните изрази

$$w(t) = \frac{2\sqrt{Kt}}{h}$$
, $w_f(t) = \frac{2\sqrt{K_f t}}{h}$. (5.19)

По този начин образецът е разделен на две зони на дефектиране. В първата (вътрешната със средна концентрация $c = c_c$) дефектирането се извършва по-бавно, а във втората (външната със средна концентрация $c = c_f$) дефектирането е ускорено. Предлагаме намирането на двете гранични концентрации да става по следния начин. Тук се използват тънки образци или такива с квадратно сечение. Необходимо е концентрацията да не зависи от координатите, а само от времето. Следи се средната относителна концентрация. Първо откриваме относителна гранична концентрация $c = c_g$ при която се забелязва осезаема промяна (съкращаване на дълготрайността с 90%) по кривата на Вьолер. Считаме, че до тази концентрация дефектирането не е ускорено, а след нея се ускорява. От решението на уравнението на Фик (за тънък лентов или тънък квадратен образец) изчисляваме средноинтегралната относителна концентрация между началото при t = 0 и $t = t_g$, където t_g е времето за достигане на c_g . Така за първата и втората критична концентрация имаме

$$c_c = \frac{1}{t_g} \int_{0}^{t_g} c_m(t) dt$$
. (5.20a) $c_f = \frac{1}{t_1 - t_g} \int_{t_g}^{t_1} c_m(t) dt$, (5.20b)

където t_{o} е времето за насищане.

5.2 Модел на пълзене отчитащ влиянието на околната среда

Механичният отговор на тази дифузионна атака може да се моделира при допусканията, че

а) Незасегнатата област се деформира по степенния закон от глава 4

$$\dot{\varepsilon}_{u} = \dot{\varepsilon}_{o} \left(\frac{\sigma_{u}}{\sigma_{o}} \right)^{n} . \tag{5.21}$$

Тук $\dot{\varepsilon}_u$ е скоростта на деформацията на незасегнатата /недефектирала/ област , σ_u - осовото напрежение в тази зона, σ_o - граничното осово напрежение на линейност на пълзенето и $\dot{\varepsilon}_o$ - съответната гранична скорост на деформиране в линейната област, която може да се изрази посредством резолвентата на ядрото на Колтунов

$$\dot{\varepsilon}_o = \varepsilon_o K(t) = \frac{\sigma}{E} \frac{\exp(-\beta t)}{t} \sum_{n=1}^N \frac{(A\Gamma^n(\alpha)t^{\alpha n})}{\Gamma(\alpha n)} , \qquad (5.22)$$

където A, β и α са вискозни параметри идентифицируеми от кривите на пълзене (или което при наличие на съответна машина е по-лесно от кривите на релаксация на напреженията) в линейната област. На практика N се взима достатъчно голямо.

b) Областта на проникване – w, без бързо дефектиращата част w_f , се подчинява на закона за пълзене (виж глава 1)

$$\dot{\varepsilon}_{w} = \dot{\varepsilon}_{o} \left(\frac{\sigma_{w}}{\sigma_{o}} \frac{1}{1 - D(t)} \right)^{n} .$$
(5.23a)

Тук D(t) е параметърът на дефектиране на Качанов, σ_w е напрежението в областа на бавно дефектиране (проникване с концентрация много по-малка от граничната).

с) Областта на бързо дефектиращата част w_f , се подчинява на закона за пълзене (гл.1)

$$\dot{\varepsilon}_f = \dot{\varepsilon}_o \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_o} \frac{1}{1 - D(t)} \right)^n .$$
(5.23b)

Тук σ_f е напрежението в областа на ускорено дефектиране (проникване с концентрация близка до граничната).

Равновесието и съвместимостта съответно изискват

$$\sigma = \sigma_f w_f + (w - w_f) \sigma_w + (1 - w) \sigma_u , \qquad (5.24)$$

$$\dot{\varepsilon}_f + \dot{\varepsilon}_w = \dot{\varepsilon}_u = \dot{\varepsilon} \quad . \tag{5.25}$$

В (5.24, 5.25) σ е глобалното напрежение , а $\dot{\varepsilon}$ глобалната (ефективна) скорост на пълзене.

Комбинирайки (5.21, 5.23, 5.24, 5.25), след трансформиране, за напрежението в бавно дефектиращата област (областта на проникване с концентрация $c = c_c$) и за глобалната скорост на деформиране получаваме

$$\sigma_w = \frac{\sigma(1 - D(t))}{1 - D(t)w(t)} , \qquad (5.26)$$

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_o \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^n \left(\frac{1}{1 - D(t) w(t)}\right)^n.$$
(5.27)

Ако сега приемем, че дефектира само частта от материала с проникнала среда, то законът за дефектиране може да се напише като

$$\frac{dD}{dt} = H(\frac{\sigma_w}{\sigma_o})^m \phi_d(D, t)^m .$$
(5.28)

където H и m се определят от кривите на Вьолер за материал с проникване равно на началното, при което се забелязва промяна на свойствата (концентрация $c = c_c$), докато концентрационната функция има вида

$$\phi_d(D,t) = \frac{\sigma}{1-D} f(t) + \frac{\sigma}{D} (1 - f(t)) .$$
(5.29)

Тук в уравнение (5.29) трябва да се има пред вид, че параметърът f обозначаващ относителната част от материала със сравнително слабо проникване и дефектиране и подчиняващ се на закона на Качанов, може да се изрази като (виж глава 4 и Фиг.5.1.)

$$f(t) = 1 - \frac{w_f(t)}{w(t)}.$$
(5.30)

Окончателно от (5.26, 5.28) за натрупването на дефекти имаме

$$\frac{dD}{dt} = H\left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^m \left(\frac{1 - \frac{w_f(t)}{w(t)}\left(2 - \frac{1}{D(t)}\right)}{1 - D(t)w(t)}\right)^m .$$
(5.31)

Четирите уравнения (5.13а, 5.13b, 5.27 и 5.31) представляват система от четири диференциални уравнения управляващи еволюцията на деформиране, проникване и дефектиране при опън на образци подложени на заобикаляща дифузионна атака. Тя съдържа необходимата информация за описване на деформационното поведение на материала при различни натоварвания и концентрация и може да предсказва и дълготрайността при свързаната задача, ако се предвиди критерий за преминаване в гранично състояние (разрушаване). Като такъв критерий може да се приеме критичната концентрация на пукнатини, която може да се намери по методиката изложена в началото на 3-та глава-фиг.3.2 и може да бъде идентифицирана от образци с критична концентрация с = c_c . За специалния случай на предекспозиция (образците са държани в средата без натоварване и след това се натоварват и се следи пълзенето им), уравнения (5.13) трябва да се интегрират първи (несвързана задача), за да се стигне до характерните дълбочини на дифундиралия флуид (дефектиралите зони) след известно време на предекспозиция. Тези дълбочини след това се заместват в уравнения (5.27, 5.31), за да се получат деформациите и нарастването на дефектите.

5.3 Експериментални сравнения

Ефектът на предварителна експозиция във вода и машинно масло, както и ефектът на свързаната задача (натоварване в условията на съответна заобикаляща среда) върху пълзенето е изследван върху образци от бутадиеннитрилов и полиизопренов вулканизат. Заобикалящата среда дифундира във вулканизата за да обособи зони на по-слабо (първа критична концентрация c_c) и по-силно (втора критична концентрация c_f) дефектирани междумолекулни граници, които намаляват съпротивата на пълзене. Експерименти на пълзене при наличие на заобикаляща среда при постоянно опъново напрежение $\sigma = 3$ [MPa] и нормално налягане бяха проведени при $20^{\circ}C$. Необходимите данни за двата вида вулканизати са систематизирани в таблици 5.1, 5.3.

Характеристики	Еластовискозни					
	Мигновенни			Наследствени		
Параметри	Ε	$\sigma_{_o}$	п	Α	α	β
Дименсия	MPa	MPa	-	-	-	-
Полиизопрен	1.420	0.75	1.71	0.0032	0.97	0.0140
Бутадиеннитрил	3.025	0.50	1.55	0.0029	0.77	0.0089

Таблица 5.1 Еластовискозни характеристики на изследваните вулканизати

характеристики		якост	Дифузионни			
	дефект.	дълготр. якост		МИГНОВ.	1 крит.	2 крит.
параметри	D*	H×10 ⁻⁶	т	$\sigma_{_f}$	c_c / c_s	c_f / c_s
дименсия	-	-	-	MPa	-	-
ПИ § вода	0.74	0.2218	5.172	10.45	0.596	0.953
ПИ § маш. м-ло	0.43	0.3551	4.911	10.00	0.579	0.863
БН § вода	0.69	3.6840	3.548	27.45	0.374	0.814
БН § маш. м-ло	0.58	2.2580	3.809	29.95	0.420	0.950

Таблица 5.3 Якостни и дифузионни характеристики на изследваните вулканизати в среди

На следващите фигури са илюстрирани теоретичните и експериментални резултати за пълзенето и натрупването на дефектите във времето, получени по нашия модел за свързаната задача и за две времена на предварително експониране на БН и ПИ лентови вулканизати (образци с дебелина h = 3 mm, широчина b = 15 mm и дължина l = 150 mm - фигура 5.1) съответно във вода и машинно масло. Тук са показани само някои от резултатите.



Фиг.5.2 Дефектиране на БН вулканизат във вода. Дебела линия-свързана задача. Тънка линия време на предекспониране 280 часа, с прекъсната линия време на предекспониране 7 часа.



Фиг. 5.3 Криви на пълзене за БН вулканизат във вода. Свързана задача – удебелено. Несвързана задача – тънка и прекъсната линии: времена на предварително експониране 280 и 7 [часа] съответно. С точки – неатакуван образец. С кръгчета експериментални данни.



Фиг. 5.6 Дефектиране във времето за ПИ вулканизат във вода. Дебела линия-свързана задача. Тънка линия - по-голямо време на предварително задържане = 280 часа, с прекъсната линия – малко време на предварително задържане (предекспониране) = 7 часа.



Фиг. 5.7 Криви на пълзене за ПИ вулканизат във вода. Свързана задача – удебелено. Несвързана задача – тънка и прекъсната линии: времена на предварително експониране 280 и 7 [часа] съответно. С точки - неатакуван образец (време за предварително експониране = 0). С кръгчета - експериментални данни.



Фиг. 5.8 Дефектиране във времето за ПИ вулканизат в машинно масло. Дебела линия-свързана задача. Тънка линия - по-голямо време на предварително задържане = 245 часа, с прекъсната линия – малко време на предварително задържане (предекспониране) = 7 часа.



Фиг. 5.9 Криви на пълзене за ПИ вулканизат в машинно масло. Свързана задача – удебелено. Несвързана задача – тънка и прекъсната линии: времена на предварително експониране 245 и 7 [часа] съответно. С точки – неатакуван образец (време за предварително експониране = 0). С кръгчета - експериментални данни.

Както добре се забелязва нарастването на дефектите при свързаната задача се намира между линията на малкото предварително експониране в агресивната среда и тази на по-голямото предварително задържане. От фигурите става ясно, че аналогично заключение може да се направи и за кривите на пълзенето.

5.4 Заключение от глава 5

Предлаганите модели и методът базиран на тях са в състояние добре да опишат няколко едновременно протичащи процеса (дифузия на заобикаляща среда, дефектиране, реология), при което да предскажат механичното поведение до разрушаване на разглежданите материали. От представените фигури се вижда, че нарастването на дефектите при свързаната задача има *S* образен характер. В началото дефектирането е с голяма скорост, но има тенденция към затихване, след което процесът силно се ускорява до настъпване на критично (гранично) състояние, което е близко до разрушаването. Подобно поведение се наблюдава дори и в условията на педварително експониране, но е послабо изразено. Много експериментални данни говорят за S образен характер на дефектирането, дори и без наличието на дифундираща среда. Има изследвания в които се предлагат модели отчитащи тази особеност на кривата на дефектиране, но те са структурирани на два етапа и изискват значителен брой експерименти за определяне на параметрите им. При свързаната задача дефектирането във времето се намира между кривите при малка и голяма предекспозиция. Подобно е и положението при кривите на пълзене. Дефектирането влияе върху пълзенето на материала, което при свързаната задача се намира между кривите при малка и голяма предекспозиция.

Глава 6. ИЗПОЛЗВАНА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА

В тази глава се описват наличните в катедра Приложна Механика установки, използвани за получаване на експерименталните резултати в работата.

6.1 Машина и устройство за автоматично натоварване на еталонни проби.

6.2 Стенд за изпитване на пълзене.

6.3 Машина за изпитване на релаксация на напрежението и гранично дефектиране.

Заключение от глава 6

Като заключение от тази глава, може да кажем, че установяването на необходимите експериментални параметри е извършено с помощта на стандартни машини и установки, без да се изисква специално оборудване, докато контролните експерименти за проследяване на пълзенето при наличие на атакуваща среда с отчитане на дефектирането е извършено на специална машина, изискваща специална подготовка на оператора.

ПРИНОСИ

Приносите в работата имат научно-приложен и приложен характер и могат да се характеризират както следва:

По отношение на научно-приложните приноси:

- Предложен е модел на дефектиране съдържащ зона на слабо и силно дефектиране отчитащ влиянието на по-ниска и по-висока концентрация на дифундирала в материала среда;
- Предложено е ново достатъчно точно приблизително решение на уравнението на Фик превъзхождащо значително приблизителните решения ограничени до първия член на точните решения в редове;
- Решена е задачата за прогнозиране на нелинейно пълзене при големи деформации от по-лесно получаваните криви на релаксация на напрежението;

 Решена е аналитично свързана задача за определяне на пълзенето и дефектирането в условията на дифундиращ флуид при наличие на две зони на дефектиране и големи деформации;

По отношение на приложните приноси:

- 5. Подробно е изследвано поведението на два вида прилагани в практиката вулканизати в условия на две често срещани в практиката заобикалящи среди;
- 6. Разработени са съответни програми за решаване на горните задачи;
- Получените данни за разглежданите видове вулканизати и среди могат да бъдат използвани в практиката при решаване на якостни задачи и могат да допълнят библиотеките от данни за различни видове програми.

Публикации и доклади

на инж. Милена Миленова свързани с дисертацията

Участия в университетски научни конференции

1.А. Александров, Г. Халил, Ц. Цолов, **М. Миленова**, Дифузия на течни среди във вулканизати, Постерна сесия XTMУ- 2009г.

2.Hadjov Kl., Aleksandrov A., **Milenova M**., Hallil G. Nonlinear Elastoviscosity of Rubbers at Large Deformations, Постерна сесия XTMУ, 2011.

Публикации в България

1.A. Aleksandrov, G.Halil, M. Kolev, M. Milenova, Diffuzion of Liquid Media in Vulkanizats, International Electronic Journal of Pure and Applied Mathematics, Volume 3, 91-100, 2011

Публикации в чужбина

1. Hadjov Kl.,Hallil G.,Aleksandrov A., **Milenova M**., Delmas Y. Damage of Rubbers in aggressive media, Acta Technica Corviniensis–Bulletin of Engineering ISSN: 2067-3809, Fascicule 3, July-September, Tome III, 2010.