

А. Н. Бобрышев, П. В. Воронов, Э. Р. Галимов,
А. В. Лахно, И. А. Абдуллин

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В КОМПОЗИТАХ

Ключевые слова: релаксация, реологические свойства, модель, композит.

Кратко проанализированы классические реологические модели, построенные из упругих и вязких элементов. Предложена модель механизма релаксации в композитах.

Keywords: relaxation, rheological properties, model, composite.

The classical rheological models constructed of elastic and viscous elements are briefly analysed. The relaxation mechanism model in composites is offered.

Введение

В настоящее время во всех отраслях постоянно наблюдается тенденция роста производства высококачественных материалов, комплектующих, деталей и узлов с применением прогрессивных полимерных материалов. Это связано с тем, что композитные материалы (КМ) обладают рядом уникальных физико-технических и эксплуатационных характеристик и свойств, и имеют наилучшее соотношение «цена и качество». Следовательно, полимерным композитам предъявляются высокие требования по прочности, долговечности, коррозионной стойкости и т.д., что в свою очередь, вызывает необходимость тщательно исследовать их физико-механические и реологические свойства на этапах изготовления и эксплуатации [1,2,4].

Большое значение при разработке новых композитных материалов и имеет релаксация напряжений, которая непосредственно связана с откликом структуры материала на длительное механическое воздействие в режиме постоянной деформации [3,4]. Кинетические закономерности релаксации в классическом рассмотрении имеют тривиальное экспоненциальное решение, часто не соответствующее экспериментальным значениям. Для адекватной интерпретации опытных данных используются более сложные эмпирические зависимости, в основе которых, тем не менее, заложена экспоненциальная функция.

В данной ситуации весьма актуальной задачей является поиск новых кинетических моделей, которые дают непротиворечивую оценку указанным явлениям и раскрывают их природу [4].

Экспериментальная часть

Кратко проанализируем классические реологические модели, которые обеспечат более последовательный и аргументированный переход к разработанной модели механизма релаксации. Композитные материалы имеют склонность к вязкому течению при длительном воздействии на них приложенной нагрузки. При снятии нагрузки, за счёт проявления упругих свойств, часть деформации мгновенно восстанавливается. После этого происходит постепенное снижение оставшейся высокоэластической деформации. Следовательно, под нагрузкой

КМ проявляют вязкоупругие свойства, которые рассматриваются с позиции реологии.

В реологии поведение материалов чаще всего описывается механическими моделями, построенными из упругих и вязких элементов. Упругие структурные элементы имитируются пружиной, в которой связь между напряжением и деформацией линейна, в соответствии с законом Гука

$$\sigma_y = E \varepsilon_y, \quad (1)$$

где E – модуль упругости, ε_y – упругая деформация.

Вязкий элемент представляется в виде жидкостного демпфирующего устройства, поведение которого описывается законом течения Ньютона

$$\sigma_b = \eta d\varepsilon_b/dt, \quad (2)$$

где η – коэффициент вязкости, ε_b – вязкая деформация.

Различные комбинации упругих и вязких элементов позволяют производить эффективное моделирование реологических процессов.

Процесс релаксации напряжений в элементарном представлении описывается моделью Максвелла, с наиболее простым (последовательным) сочетанием упругого и вязкого элементов. Отличительная особенность такой модели заключена в том, что с увеличением деформации вязкие свойства модельного элемента Максвелла исчерпываются и исчезают, тогда, как упругие свойства полностью сохраняются.

Деформирование модели на определённую конечную величину ε приводит к возникновению мгновенной упругой деформации ε_y и постепенному развитию во времени вязкой деформации ε_b . Следовательно, полная деформация находится, с учётом строения модели, согласно принципу аддитивности

$$\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_b. \quad (3)$$

Скорость изменения деформации определяется выражением

$$d\varepsilon/dt = (d\varepsilon_y/dt) + (d\varepsilon_b/dt). \quad (4)$$

Используя соотношения (1) и (2) имеем:
 $(d\varepsilon_y/dt) = (1/E)(d\varepsilon/dt)$ и $(d\varepsilon_b/dt) = \sigma/\eta$.

С учетом приведенных равенств, зависимость (4) принимает вид

$$d\varepsilon/dt = (1/E)(d\varepsilon/dt) + \sigma/\eta. \quad (5)$$

Согласно условию, в начальный момент времени $t = 0$, деформация принимает значение

$\varepsilon = \varepsilon_0$ и в последствии не изменяется $(d\varepsilon/dt) = 0$. Это позволяет проинтегрировать уравнение (5)

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau_p), \quad (6)$$

где $\sigma_0 = E\varepsilon_0$ – начальное напряжение, $\tau_p = \eta/E$ – время релаксации. Полученное широко известное соотношение характеризует кинетику процесса релаксации напряжений.

Поведение реальных материалов описывается более сложной моделью, исследованной Куном, в которой множество элементов Максвелла с различными значениями постоянных E и η соединены параллельно. Очевидно, что и релаксационные свойства составляющих элементов будут различными. Из-за неопределенности конкретных величин E и η для отдельных элементов Максвелла, изучение подобной модели весьма затруднительно. Тем не менее, многоэлементная модель Куна позволяет более полно раскрыть механизм релаксации. В этой связи рассмотрим деформирование гетерогенного композитного материала. В композитных материалах упругие и вязкие структурные элементы находятся в различном состоянии деформирования. Модель такой гетерогенной системы можно представить в виде набора параллельно соединенных элементов Максвелла с различной степенью деформированности (рис. 1).

Пусть показатели упругости E и вязкости η для всех элементов одинаковы. Такое условное осреднение отдаляет модель от реального материала, но позволяет дать качественно новую оценку процессу релаксации напряжений.

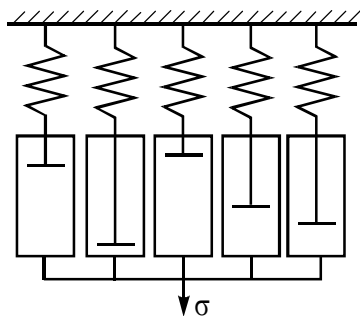


Рис. 1 – Многоэлементная модель релаксации напряжений (модель Куна)

Наиболее просто новое качество проявляется при рассмотрении следующего примера. Проанализируем две многоэлементные модели. Каждая модель состоит из пяти элементов Максвелла, соединённых параллельно и растянута приложенным напряжением до фиксированного значения относительной деформации (рис. 2). Величины E и η для всех элементов моделей одинаковы. В первой из них вязкостные свойства «выработаны» у четырёх элементов и лишь у одного имеется запас вязкости (рис. 2, а). У второй модели наблюдается противоположная ситуация (рис 2, б).

В этой связи интерес представляет отличие во временном периоде релаксации напряжений. Из интуитивных соображений следует, что поскольку во второй модели запас вязких свойств выше, то релаксация будет протекать более длительно. Следует отметить, что вязкие свойства обеих моделей

можно характеризовать единым уравнением Ньютона [4], поскольку показатели E и η у всех элементов одинаковы. Однако тогда должна учитываться степень начальной деформированности элементов. В данном представлении уравнение Ньютона можно привести в соответствие, если в левой его части отметить долю элементов Максвелла η_b с запасом вязких свойств

$$\eta_b \sigma = \eta d\varepsilon_b/dt, \quad (7)$$

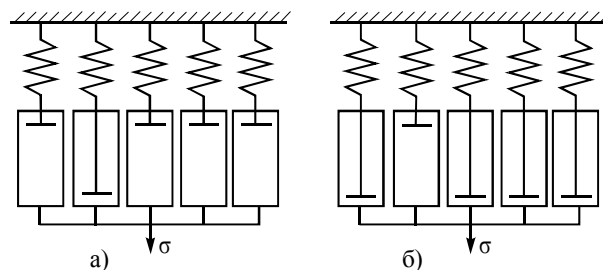


Рис. 2 – Многоэлементная модель Куна

В гетерогенных материалах величине η_b эквивалентна доля объёма с запасом вязких свойств. Элементы этого объёма распределены в общем объёме изучаемого материала произвольным образом. Величина объёма с запасом вязких свойств зависит от технологии получения материала и условий его эксплуатации.

Топология распределения вязкой и жесткой фаз может быть представлена моделью Шкловского-де Жена, в которой представительский объем заполнен вязкой фазой, пронизанной пространственно связным жестким структурным каркасом [5]. Не детализируя строения можно представить каркас в виде пространственной искаженной сети с характерными ячейками, усредненный размер которых составляет l_r . С увеличением объема вязкой фазы жесткий каркас становится более редким, а размер его ячеек l_c возрастает, и наоборот. Таким образом, соблюдается условие $\eta_b \propto l_r$. С учетом этого равенство (7) приобретает вид

$$l_c \sigma = \eta d\varepsilon_b/dt, \quad (8)$$

Отсюда следует весьма важный вывод, что уравнение Ньютона (2) описывает вязкие свойства лишь гомогенных систем с одинаковой деформированностью единичных элементов и является частным случаем более общей зависимости (8). Отличительной особенностью равенства (8) заключена в том, что в нём учтена степень гетерогенности через условный размер l_c объёма с жесткими свойствами, непосредственно влияющая на кинетику релаксации напряжений в материале.

Проанализируем кинетику релаксации напряжений с учётом равенства (8). Прежде всего отметим, что в процессе релаксации объем с запасом вязких свойств гиперболически уменьшается с течением времени

$$V_b = C_b/t, \quad (9)$$

где C_b – постоянная величина.

Объём V_b и характерный структурный размер l_c связаны между собой зависимостью

$$V_b = l_c^3 = C_b/t, \quad (10)$$

где D_i – структурная размерность гетерогенной системы. Из соотношения (10) находим

$$l_c = C_b^{1/D_i} t^{(-1/D_i)}, \quad (11)$$

Подставляя (11) в равенство (8) имеем

$$C_b^{1/D_i} t^{(-1/D_i)} \sigma = \eta d\varepsilon_b / dt, \quad (12)$$

С учётом (12) уравнение (5) приобретает вид

$$d\varepsilon/dt = (1/E)(d\sigma/dt) + (\sigma/\eta) C_b^{1/D_i} t^{(-1/D_i)}.$$

Принимая во внимание начальные условия $t = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_0$ и $(d\varepsilon/dt) = 0$ получим

$$(1/E)(d\sigma/dt) + (\sigma/\eta) C_b^{1/D_i} t^{(-1/D_i)} = 0.$$

Разделяя переменные находим

$$d \ln \sigma = -(E/\eta) C_b^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1} dt^{[1 - (1/D_i)]}$$

Интегрирование полученного равенства в пределах $(0 \div t)$ и $(\sigma_0 \div \sigma)$ даёт

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\alpha_b t^{1 - (1/D_i)}], \quad (13)$$

где $-\alpha_b = (E/\eta) C_b^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1}$ – постоянная величина. Соотношение (13) можно переписать в более простой форме

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\alpha_b t^n], \quad (14)$$

где $n = 1 - (1/D_i)$ – постоянная величина для заданной гетерогенной системы, $\alpha_b = \tau_p^{-n}$. Отметим, что аналитическое уравнение (14) соответствует эмпирическому равенству *В.М. Ровинского* для металлов [6].

Для полимеров, наряду с упругой (обратимой) и пластической (необратимой) деформацией, также наблюдается обратимая высокоэластическая деформация, наиболее наглядно проявляющаяся при снятии деформации у эластомеров. В данном случае модель Максвелла становится непригодной. Для адекватного описания реологического поведения таких материалов наиболее известной и распространённой является модель *Зинера*, в которой элемент Максвелла соединен параллельно с упругим элементом.

Следует отметить, что модель *Зинера* легко преобразуется либо в модель Максвелла (при $E_1 = 0$), либо в модель *Кельвина-Фойгта* (при $E_2 = \infty$). Перепишем равенство (5) для модели Максвелла в следующей форме

$$\eta(d\varepsilon/dt) = (\eta/E)(d\sigma/dt) + \sigma.$$

Тогда дифференциальное уравнение, соответствующее модели *Зинера*, будет иметь вид

$$E_1 \varepsilon_0 + \eta(d\varepsilon/dt) = (\eta/E_2)(d\sigma/dt) + \sigma, \quad (15)$$

где E_1 – равновесный модуль упругости (рис. 3). В процессе релаксации напряжений начальная деформация удерживается постоянной в течение всего времени, $\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{const}$, $(d\varepsilon/dt) = 0$. Принимая во внимание начальные условия, преобразуем (15)

$$E_1 \varepsilon_0 - \sigma = (\eta/E_2)(d\sigma/dt) + \sigma. \quad (16)$$

Введём новую переменную $z = \sigma - E_1 \varepsilon_0$, $dz = d\sigma$, с учётом которой получим решение уравнения (16)

$$z = z_0 \exp[-(E_2/\eta)t], \quad (17)$$

где $z_0 = \sigma_0 - E_1 \varepsilon_0$ – постоянная величина, σ_0 – напряжение в начальный момент времени (при $t = 0$). Представим зависимость (17) в окончательном виде

$$\sigma = E_1 \varepsilon_0 + (\sigma_0 - E_1 \varepsilon_0) \exp[-(E_2/\eta)t]. \quad (18)$$

Выразим величину σ_0 в соответствии с законом Гука

$$\sigma_0 = E_0 \varepsilon_0, \quad (19)$$

где E_0 – модуль мгновенной упругости, для большинства полимеров составляющий $\sim 10^3$ МПа.

Принимая во внимание последнее равенство, упростим выражение (18)

$$\sigma = E_1 \varepsilon_0 + E_2 \varepsilon_0 \exp[-(E_2/\eta)t], \quad (20)$$

где $E_2 = (E_0 - E_1)$ – модуль упругости элемента Максвелла в модели *Зинера*.

Введенная переменная $z = \sigma - E_1 \varepsilon_0 = \sigma_e$ ($dz = d\sigma_e$) в уравнении (16) по существу является той частью (σ_e) общего напряжения σ , которая претерпевает релаксацию (рис. 3). Поэтому равенство (16), с учетом топологии распределения жесткой и вязкой фаз, можно представить в иной форме

$$l_c \sigma_e = -(\eta/E_2)(d\sigma/dt). \quad (21)$$

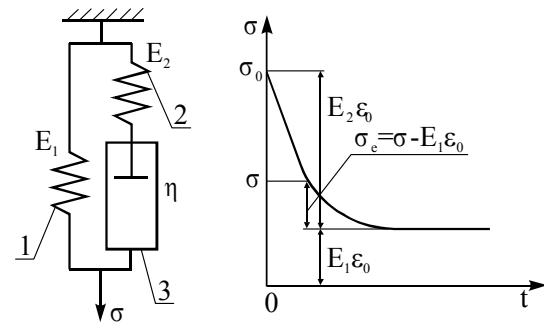


Рис. 3 – Модель Зинера: 1 – упругий элемент Зинера; 2 – упругий элемент Максвелла; 3 – вязкий элемент

Решая уравнение (21) с использованием зависимости (11) окончательно находим

$$\sigma = E_1 \varepsilon_0 + E_2 \varepsilon_0 \exp(-\alpha_b t^n), \quad (22)$$

где $\alpha_b = (E_2/\eta) C_b^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1}$, $E_1 \varepsilon_0 = \sigma_\infty$ – равновесное напряжение. Примечательно, что полученное равенство (22) полностью совпадает с эмпирической формулой *Кольрауша*, исследованной Г.Л. Слонимским с сотрудниками применительно к полимерам [7].

Величина эмпирического показателя n оценивается интервалом $n = 0 \div 1$, что соответствует равенству $n = 1 - (1/D_i)$, где размерность D_i , с учетом проявления в структуре гетерогенного материала фрактальности, теоретически может находиться в пределах $1 < D_i < \infty$. Таким образом, изменение показателя n определяется фрактальной изменчивостью структуры гетерогенного материала, что позволяет более глубоко раскрыть физическую природу процесса релаксации напряжений в композитах. Устанавливая экспериментальным путём показатель n и определяя величины структурных размерностей D_i и D_e , можно производить топологическую оценку состояния распределения в структуре материала эффективных релаксационных зон.

Данные экспериментов по релаксации напряжений в эпоксидном композите (см. рис. 4) показывают, что с ростом начального σ_0 (при $t = 0$) напряжения увеличивается и глубина $(\sigma_0 - \sigma_\infty)$ релак-

сации. При этом, в соответствии с зависимостью (22), коэффициент α_b не изменяется (α_b час⁻ⁿ), а показатель n возрастает. Здесь интерес представляет изменение величины показателя n .

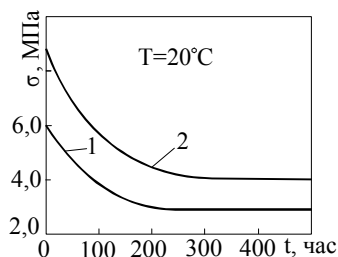


Рис. 4 – Релаксация напряжений в эпоксидном композите (1 – $\sigma_0 = 6$ МПа, $\sigma_\infty = 2,9$ МПа; 2 – $\sigma_0 = 9$ МПа, $\sigma_\infty = 4$ МПа)

При начальном напряжении $\sigma_0 = 6$ МПа, показатель n составляет $n = 0,47$, а внешняя размерность релаксационных областей определяется величиной $D_e = 1,94$. В свою очередь, при $\sigma_0 = 9$ МПа показатель равен $n = 0,51$, что отвечает размерности $D_e = 2,02$. Следовательно, с ростом начального напряжения увеличивается и размерность релаксационных областей. Если размерность $D_e = 1,94$ определяет фрактал между линией и поверхностью, то размерность $D_e = 2,02$ связана с релаксационными зонами, имеющими топологию поверхности. Очевидно, что области с большей размерностью обеспечивают и более глубокую релаксацию (см. рис. 4).

Глубина релаксации существенно зависит от внешней среды. На рис. 5 проиллюстрированы релаксационные зависимости полиметилметакрилата (ПММА) в различных средах. Из данных экспериментов следует, что активность среды по отношению к материалу повышает полноту релаксации напряжений, подобно увеличению начального напряжения σ_0 (рис. 4). Для ПММА активность среды возрастает в ряду вода – керосин – ацетон – бензол. Среда – растворители (ацетон, бензол) обеспечивают наиболее эффективную релаксацию, связанную как с трещинообразованием, так и с растормаживанием молекулярной подвижности.

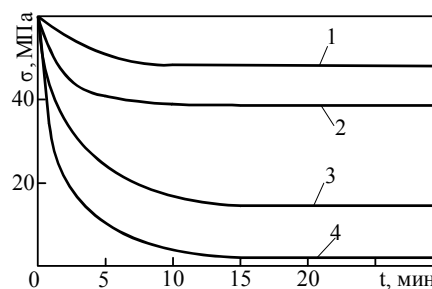


Рис. 5 – Релаксация напряжений в ПММА в зависимости от среды: 1 – вода, 2 – керосин, 3 – ацетон, 4 – бензол

В данном случае коэффициент α_b в уравнении (22) также остается неизменным ($\alpha_b = 1,8$ мин⁻ⁿ), а внешняя размерность D_e релаксационных областей повышается с увеличением активности среды: вода – $D_e = 2$; керосин – $D_e = 2,1$; ацетон – $D_e = 2,46$; бензол – $D_e = 2,56$. Так, для воды релаксация протекает по структурным поверхностям, тогда как для бензола она обеспечивается фрактальными объектами, близкими к объемным.

Таким образом, представленные теоретические и экспериментальные исследования подтверждают актуальность задачи – поиск новых кинетических моделей, которые дают непротиворечивую оценку физическим явлениям и раскрывают их природу. С целью решения данной задачи была использована кинетическая модель, разработанная с использованием представлений теории топологической динамики, которая позволила дать качественно новое представление о протекании релаксационных процессов.

Литература

1. П.В. Воронов, А.Н. Бобрышев, Д.Е. Жарин, А.В. Лахно, Л.Н. Шафигуллин, *Вестник Казанского госуд. технич. университета им. А.Н. Туполева*, **3**, 13-17 (2011).
2. П.В. Воронов, А.Н. Бобрышев, Д.Е. Жарин, А.В. Лахно, К.В. Симонова, *Вестник Казанского госуд. технич. университета им. А.Н. Туполева*, **1**, 27-33 (2011).
3. Н.Н. Машнин, *Прикладная теория пластичности и ползучести*. Машиностроение, Москва, 1975. 398 с.
4. А.Н. Бобрышев, В.Т. Ерофеев, В.Н. Козомазов, *Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем*. Наука, Санкт-Петербург, 2012. 473 с.
5. Г.М. Бартенев, *Прочность и механизм разрушения полимеров*. Химия, Москва, 1984. 279 с.
6. В.С. Постников, *Физика и химия твердого состояния*. Металлургия, Москва, 1978. 540 с.
7. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва, 1979. 279 с.

© **А. Н. Бобрышев** - д.т.н., профессор, кафедры «Технология строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, postmaster@pgasa.penza.com.ru; **П. В. Воронов** - к.т.н., доцент того же вуза, postmaster@pgasa.penza.com.ru; **Э. Р. Галимов** - д.т.н., проф., зав. каф. «Материаловедение, сварка и производственная безопасность» КНИТУ им. А.Н. Туполева – КАИ (КНИТУ-КАИ), kstu-material@mail.ru; **А. В. Лахно** - к.т.н., доцент кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, lakhnopenza@mail.ru; **И. А. Абдуллин** - д.т.н., проф., зав. каф. «Химии и технологии гетерогенных систем» КНИТУ, ilnur@cmit.ksu.ras.ru.

© **A. N. Bobryshev**, Doctor of Technical Sciences, Professor, the Department «Technology of building materials and wood» of Penza State University of Architecture and Construction, E-mail: postmaster@pgasa.penza.com.ru; **P. V. Voronov**, Ph.D., associate professor of Penza State University of Architecture and construction, postmaster@pgasa.penza.com.ru; **E. R. Galimov**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department «Materials Science, Welding and Safety» of Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev - KAI (KNRTU-KAI), kstu-material@mail.ru; **A. V. Lakhno**, Ph.D., Associate Professor of Department «Exploitation of motor transport» of Penza State University of Architecture and Construction, lakhnopenza@mail.ru; **I. A. Abdullin**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of «Chemistry and Technology of Heterogeneous Systems», KNRTU, ilnur@cmit.ksu.ras.ru.