

PARAMETRY FUNKCJI OPISUJĄCYCH RELAKSACJĘ NAPRĘŻEŃ JAKO WSKAŹNIKI USZKODZENIA STRUKTURY MATERIAŁU

G. MILEWSKI,
W. RYCHWAŃSKI

*Institut Mechaniki
i Podstaw Konstrukcji
Maszyn Politechniki Krakowskiej*

1. Wstęp

„Aktualny stan badań w dziedzinie fizyki polimerów wskazuje na konieczność podejmowania prac eksperymentalnych i teoretycznych poświęconych wyjaśnianiu mechanizmu degradacji polimerów, który jest praktycznie nieznanym, a także niszczeniu polimerów w warunkach naprężeń mechanicznych. Do bardzo aktualnych zagadnień należy badanie zmian własności tworzyw w szczególnie trudnych warunkach użytkowania” [1].

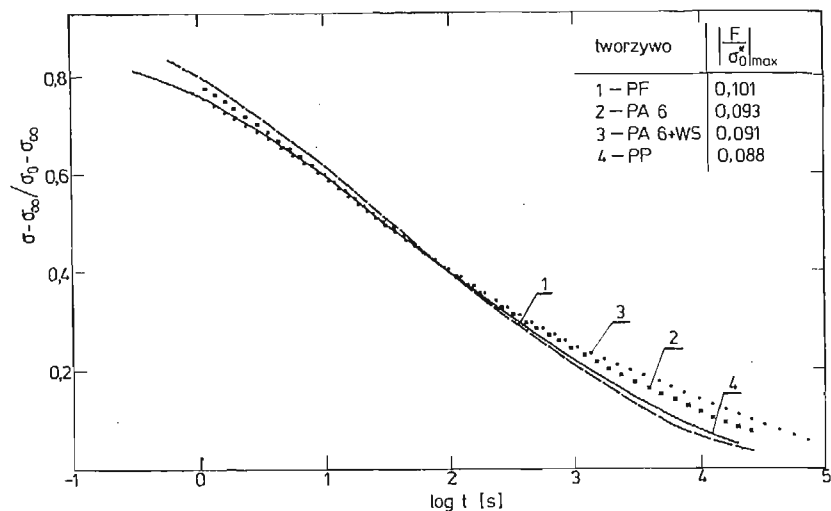
W ostatnich latach, w scharakteryzowanym zakresie, podejmowane były badania dla ustalenia jakie wielkości opisują uszkodzenie struktury wynikające z przenoszenia obciążeń [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Zbadano takie wielkości jak: temperaturę samowzbudną, dynamiczne wielkości mechaniczne, propagowanie się szczeliny, wielkości dielektryczne, wytrzymałość, itp. Badania te dotyczą przede wszystkim obciążeń długotrwałych, wielokrotnie zmiennych.

Celem pracy jest wskazanie na możliwość wykorzystania parametrów występujących w opisach relaksacji naprężeń jako wskaźników uszkodzenia struktury materiału.

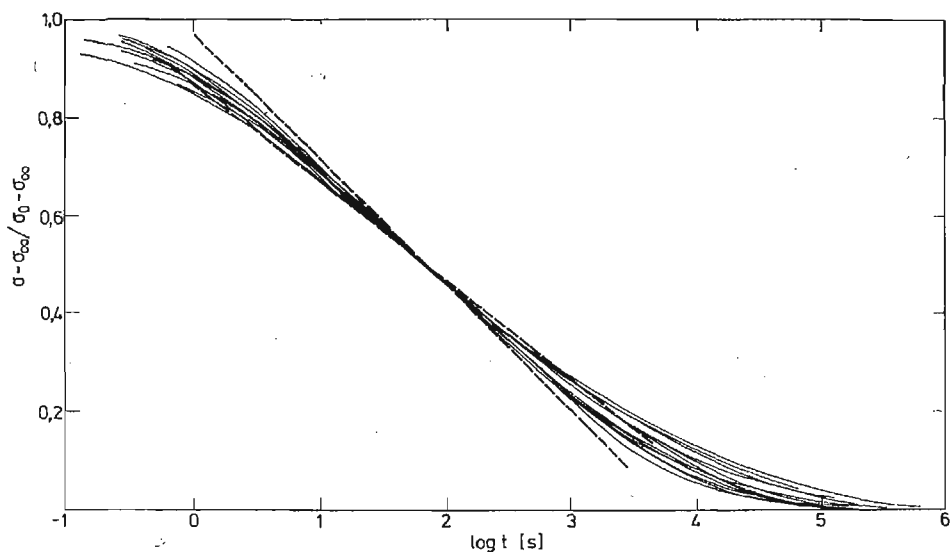
2. Relaksacja naprężeń przy jednoosiowym rozciąganiu jako proces uniwersalny

Jak wynika z badań prostej ($\epsilon = \text{const}$) relaksacji naprężeń przy jednoosiowym rozciąganiu, dla wielu metalicznych i niemetalicznych materiałów konstrukcyjnych, przebieg jest podobny.

Na rysunkach 1 i 2 pokazano odpowiednio: krzywe doświadczalne uzyskane w Laboratorium Instytutu Mechaniki i Podstaw Konstrukcji Maszyn Politechniki Krakowskiej dla poliformaldehydu, poliamidu 6, poliamidu 6 wzmocnionego krótkociętym włóknem szklanym i dla polipropylenu oraz krzywe uzyskane w innych ośrodkach (głównie Laboratorium Instytutu Materiałów Konstrukcyjnych II, Uniwersytetu Technicznego w Göteborgu) dla następujących materiałów: miedź, ind, molibden, kadm, stop Lipowitza, fluorek litu, wysoko i niskociśnieniowy polietylen, poliizobutylen, celuloza, alkohol cetylowy, szkło żaroodporne. Jak z powyższego wynika charakterystyczną cechą krzywych



Rys. 1. Relaksacja naprężeń dla poliformaldehydu, poliamidu 6, poliamidu 6 wzmocnionego krótkociętym włóknem szklanym, polipropylenu (próby przeprowadzono w Laboratorium IMiPKM PK).



Rys. 2. Relaksacja naprężeń dla szeregu materiałów metalicznych i niemetalicznych (próby przeprowadzono w CTH w Göteborgu). Na rysunku liniami przerywanymi zaznaczono uzyskiwane maksymalne i minimalne nachylenia najbardziej stromej części krzywej.

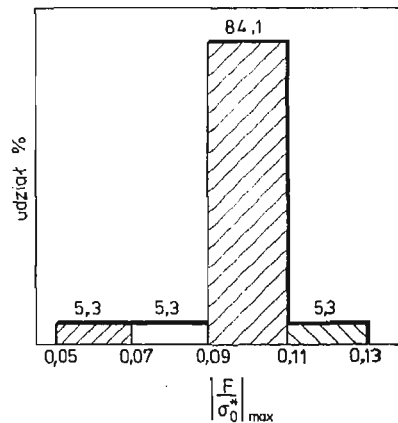
doświadczalnych jest niemal jednakowe nachylenie (w układzie współrzędnych $\sigma^*/\sigma_0^* vs \lg t$) najbardziej stromej części krzywej relaksacji wynoszące: $\left| \frac{F}{\sigma_0^*} \right|_{\max} = 0,1 \pm 0,01$, gdzie $F = \frac{d\sigma^*}{d(\ln t)}$, natomiast $\sigma_0^* = \sigma_0 - \sigma_\infty$ i $\sigma^* = \sigma - \sigma_\infty$ oznaczają odpowiednio efektywne naprężenia początkowe i bieżące (σ_∞ — naprężenie równowagowe jakie się ustala po

dostatecznie długim czasie). Prawidłowość ta została opublikowana przez J. Kubata w pracy [11]. Na rysunku 2 liniami przerywanymi zaznaczono graniczne wartości uzyskiwanych

nachyleń $\left(0,09 \leq \left| \frac{F}{\sigma_0^*} \right|_{\max} \leq 0,11 \right)$.

Z wszystkich znanych autorom przebiegów relaksacji naprężeń odstępstwa od powyższej prawidłowości wykazują jedynie: ołów (0,119), stal Cr—Mo—W (0,081), polimetaakrylan metylu (0,063).

Histogram dla całej wymienionej populacji przedstawia się jak na rys. 3.



Rys. 3 Udział procentowy różnych nachyleń w zbadanej populacji tworzyw konstrukcyjnych.

3. Modele relaksacji naprężeń

Dla scharakteryzowania przydatności różnych modeli opisujących relaksację naprężeń dla celu postawionego w tej pracy, kierowano się sensem fizykalnym modelu i spełnieniem przez model, omówionego w rozdziale 2, charakterystycznego nachylenia.

I tak:

- proste modele mechaniczne: wykazują zbyt duże nachylenie, nie opisują rzeczywistych przebiegów, mają bardzo uproszczone podstawy fizykalne,
- uogólnione modele mechaniczne: praktycznie stosowane przy schematyzacji dystrybucji czasów relaksacji rozkładem prostokątnym lub gaussowskim, podstawy fizykalne podobnie jak modele poprzednie,
- model potęgowy (Nortona-Bailey'a): w zasadzie dobrze opisują tylko końcową część krzywej relaksacji tj. dla bardzo długich czasów. Stanowi to poważne utrudnienie w praktycznym używaniu tego opisu dla celu wyszczególnionego w tytule pracy.

Modelami natomiast użytecznymi dla badania zniszczenia struktury, poprzez parametry opisujące relaksację, są modele eksponencjalne i kooperatywne.

3.1 Model eksponencjalny. Jest to model, który dobrze opisuje wysoko i średnionaprężeniowy (w stosunku do naprężenia początkowego) zakres relaksacji.

Prawo eksponencjalne opisuje reologiczne zachowanie się defektów krystalicznych ciał stałych, a także płynięcie segmentów makromolekuł w polimerach. Może więc to prawo być stosowane w przypadku relaksacji i naprężeń zarówno w metalach, jak i tworzywach sztucznych. Prawo eksponencjalne jest konsekwencją teorii termicznej aktywacji, czy też termicznej aktywacji wspomaganej naprężeniowo. Procesy te są opisywane równaniem Arrheniusa:

$$(3.1) \quad \dot{\sigma} = -A \exp(-\Delta G/kT),$$

gdzie:

$$\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt} \text{ oznacza prędkość relaksacji,}$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ oznacza swobodną energię Gibbsa,

ΔH — energię aktywacji, T — temperaturę, ΔS — entropię aktywacji,

k — oznacza stałą Boltzmanna, A — współczynnik.

Normalnie zakłada się, że energia występująca w równaniu (3.1) zmienia się liniowo z naprężeniem efektywnym i wówczas:

$$(3.2) \quad \dot{\sigma} = -B \exp\left(\frac{v\sigma^*}{kT}\right),$$

gdzie: v — oznacza objętość aktywacji, opisuje zależność energii od naprężenia (w fizyce ciała stałego określa się tę objętość jako iloczyn powierzchni tworzącej się przy uruchamianiu się dyslokacji w zdarzeniu elementarnym i wektora Burgersa [15]).

Zakładając, że „jednostki płynące” mogą przekraczać barierę potencjału w obu kierunkach, wówczas równanie (3.2) należy zapisać:

$$(3.3) \quad \dot{\sigma} = -b \sinh(v\sigma^*/kT), \text{ — równanie Eyringa.}$$

Innym zapisem tutaj stosowanym jest:

$$(3.4) \quad \dot{\sigma} = -b \left(e^{\frac{v\sigma^*}{kT}} - 1 \right), \text{ — równanie Kubata.}$$

Wykorzystując w obu ostatnich równaniach zależność:

$$(3.5) \quad \frac{1}{F} = \frac{v}{kT},$$

gdzie: $F = \frac{d\sigma^*}{d(\ln t)}$, oznacza nachylenie stycznej do krzywej relaksacji w układzie współrzędnych $\sigma^*vs \ln t$,

otrzymamy ostatecznie następujące, często stosowane, zapisy dla relaksacji naprężeń w wysoko i średnionaprężeniowym zakresie:

$$(3.6) \quad \dot{\sigma} = -b \sinh\left(\frac{\sigma^*}{F}\right),$$

oraz

$$(3.7) \quad \dot{\sigma} = -b \left(e^{\frac{\sigma^*}{F}} - 1 \right).$$

Występujący w obu równaniach parametr F oznaczający charakterystyczne nachylenie lub pozostający z nim w związku parametr v oznaczający objętość aktywacji wykorzystamy jako wskaźnik uszkodzenia struktury badanego materiału.

Należy tu podkreślić, że parametr v nie jest stały dla całego procesu relaksacji. Dla końcowej części relaksacji naprężeń, gdzie nie można dobrze opisywać przebiegu modelem eksponencjalnym, a trzeba stosować model potęgowy, parametr v zmienia się z naprężeniem. Dlatego też parametr v będziemy badać i porównywać tylko w zakresie eksponencjalnym, gdzie nachylenie F pozostaje niemal stałe. Należy także dodać, że istnieje możliwość wykorzystania, dla większości materiałów, następującego równania dla obliczania v :

$$(3.8) \quad \left. \frac{F}{\sigma_0^*} \right|_{\max} = 0,1 \pm 0,01 = \frac{kT}{v\sigma_0^*},$$

skąd otrzymujemy:

$$(3.9) \quad v = (10 \pm 1)kT \cdot \frac{1}{\sigma_0^*}.$$

3.2. Model kooperatywny. Wobec stwierdzonego dużego podobieństwa w przebiegu relaksacji naprężeń w ciałach stałych o różnej budowie i składzie wydaje się, że istnieje potrzeba budowania modeli na bazie teorii niezależnej od specyfiki materiału. W takiej sytuacji użyteczna jest teoria kooperacji.

Zakłada się, że w materiale można zidentyfikować tzw. jednostki płynące. Mogą nimi być zespoły atomów, dyslokacji, defektów, molekuł, fononów, itp. Istota kooperacji polega na współoddziaływaniu, poprzez energię kooperatywną, sąsiednich jednostek będących w różnych stanach relaksacji. Prawdopodobieństwo, że pojedyncza jednostka, która nie kooperuje z sąsiednimi jednostkami, pokona barierę potencjalną w czasie t jest proporcjonalne do $e^{-\frac{t}{\tau}}$, gdzie τ jest czasem relaksacji pojedynczej jednostki.

W trakcie jednak gdy pojedyncza jednostka „przeskakuje” barierę energetyczną może zaindukować podobne zdarzenie dla sąsiedniej jednostki. Nastąpi zatem podwójnie sprzężony proces, a czas relaksacji wyniesie $\frac{\tau}{2}$. Podobnie, czas relaksacji dla s — sprzężonego procesu, wyniesie $\frac{\tau}{s}$. Jest oczywiste także, że jednostka płynąca może uczestniczyć w procesie relaksacji wielokrotnie lub też może zostać zablokowana.

Pierwszą pracą, która ujęła zderzenia molekularne w myśl teorii kooperacji była praca Gilmana [12]. Były też inne próby formułowania teorii płynięcia jako zjawisko kooperatywne. Wymienić tu należy prace: Gotliba, Ptitsyna, Adama, Borodina, Sharanova, Bohlina i innych. Wszystkie te prace pochodzą z lat 70-tych. Ostatnimi pracami (brał w nich udział także autor) są prace kierowane przez J. Kubąta z CTH w Göteborgu. Model ten zakłada, że za efekt kooperatywny odpowiedzialne są fonony, a samo zjawisko kooperacji jest realizowane tylko w jednym kierunku, tj. takim jak kierunek przepływu fononów. Kinetyka procesu relaksacji jest rozumiana jako przejście (zbliżenie) do pewnego ustalonego stanu. Model bazuje na statystycznym rozkładzie Bosego-Einsteina. Fonony podlegają temu rozkładowi, gdyż zachowują się jak cząstki Bosego, jako że dowolna ich ilość może przebywać w tym samym stanie.

W oparciu o powyższe wyprowadzona została formuła kooperatywnego ujęcia procesu relaksacji, tzw. ψ — model (od funkcji digamma Eulera):

$$(3.10) \quad -w\kappa\sigma = \frac{1}{\beta} \left[\psi \left(1 + \frac{wt}{\beta} \right) - \psi \left(\frac{1}{\beta} + \frac{wt}{\beta} \right) \right],$$

gdzie:

$$w = \frac{1}{\tau},$$

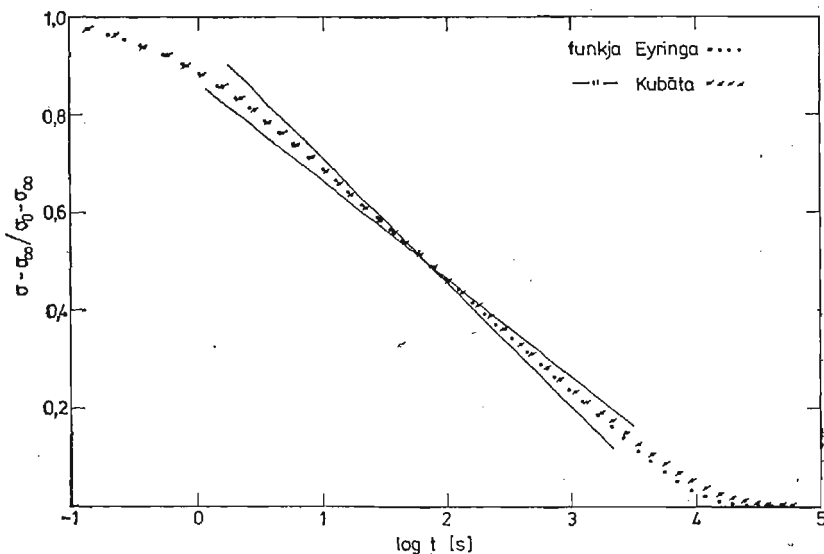
$$\beta = \sqrt{-\frac{\pi^2}{6\kappa\sigma_0}},$$

oznaczają parametry.

Występujący tu parametr β lub pozostający z nim w związku parametr $(-\kappa\sigma_0)$ oznaczający liczbę fononów uderzających cząsteczkę podczas czasu koherencji dla $t = 0$, wykorzystamy jako wskaźnik uszkodzenia struktury badanego materiału.

3.3. Opis krzywych doświadczalnych modelami eksponencjalnymi i kooperatywnymi. Na rys. 4 i 5 przedstawiono przebieg opisów Eyringa, Kubãta i ψ . Liniami ciãgłymi zaznaczono graniczne nachylenia $\left| \frac{F}{\sigma_0^*} \right|_{\max}$. Zdecydowana wiãkszość przebiegów relaksacji mieści siã w zakresie ograniczonym tymi liniami, tj. pomiãdzy 0,09 i 0,11.

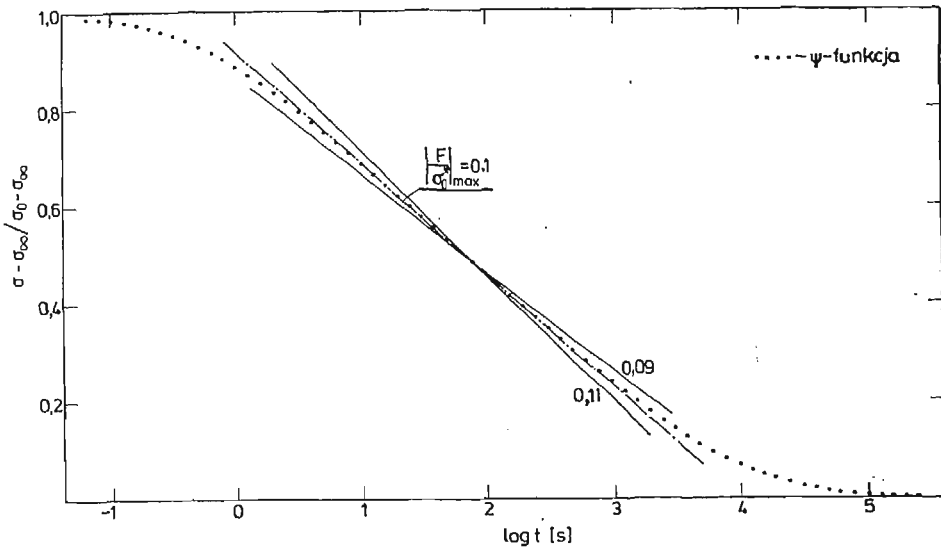
Jak wynika z rys. 4 i 5 zastosowane modele dobrze opisujã przebieg relaksacji naprãżeń.



Rys. 4. Relaksacja naprãżeń dla modeli eksponencjalnych Eyringa i Kubãta.

4. Doœwiadczenie

Jak wiadomo zmiany w strukturze mogã byã wywoãane rãżnymi dziaãaniami fizykochemicznymi. W niniejszych badaniach ograniczono siã wyããcznie do zmiany struktury wywoãanej mechanicznie (quasistatycznym rozciãganiem).

Rys. 5. Relaksacja naprężeń dla kooperatywnego modelu Ψ .

Polipropylen jest jednym z tworzyw, w którym zniszczenie mechaniczne struktury można zaobserwować w postaci powstania siatki mikropęknięć po przekroczeniu pewnego granicznego naprężenia R_v .

Dla zbadania wpływu zniszczenia struktury na zmianę parametru opisującego relaksację, rozpoznano na podstawie literatury [13], jaki wpływ mają inne warunki próby relaksacji, a to: wartość naprężenia początkowego σ_0 , temperatura T , prędkość rozciągania do stałego odkształcenia $\dot{\epsilon}$.

I tak, poziom naprężenia σ_0 wpływa jedynie na położenie krzywej relaksacji, tzn. przesuwa ją równolegle wzdłuż osi czasu; im mniejszy jest poziom naprężenia początkowego tym dalej, w stronę dłuższych czasów, przesuwa się krzywa relaksacji naprężeń. Podobny wpływ ma temperatura T . Obie te wielkości wpływają więc tylko na parametr „ b ” oraz „ w ”, nie zmieniając parametru „ v ” i „ $(-\kappa\dot{\sigma}_0)$ ”. Prędkość odkształcenia $\dot{\epsilon}$ ma minimalny wpływ na parametry „ v ” i „ $(-\kappa\dot{\sigma}_0)$ ”. Nachylenie $\left. \frac{F}{\sigma_0^*} \right|_{\max}$ w miejscu największej stromizny wzrasta o około 30% dopiero przy 10^4 -krotnym wzroście prędkości odkształcenia.

Próby relaksacji przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej „Instron”. Stosowano zakresy pomiarowe sił 100 i 200 kG przy dokładności wskazań $\pm 0,5$. Prędkość rozciągania była dla wszystkich prób jednakowa i wynosiła 10 cm/min. Komora termiczna zapewniła ustaloną temperaturę $26^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$; wilgotność była niekontrolowana.

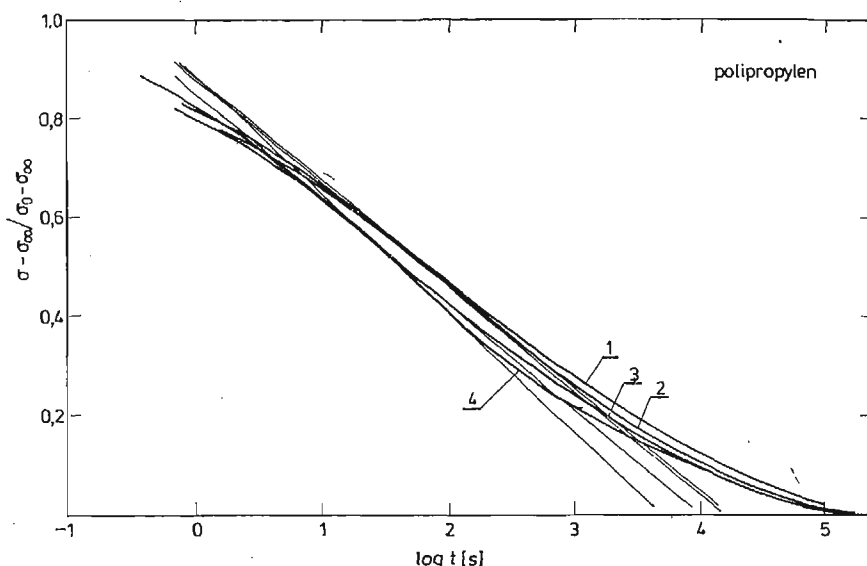
Dla pierwszych 100 s pomiaru stosowano prędkość przesuwu papieru 30 cm/min, następnie do 20 minut 3 cm/min. Pozostała część krzywej relaksacji była rejestrowana, bądź przy prędkości przesuwu papieru 0,333 cm/min, bądź odczytywano poziom siły notując czas odczytu (przy zatrzymanym przesuwie papieru).

W doświadczeniu użyte zostały próbki typ II do statycznej próby rozciągania wg PN,

wykonane w Zakładach Azotowych w Tarnowie przy parametrach wtrysku normalnie stosowanych dla tego typu tworzywa.

Siatka mikropęknięć w materiale była wprowadzana w wyniku 3-krotnego rozciągnięcia do naprężenia R_v . Wyrzewanie i odpuszczanie przeprowadzano w komorze termicznej w temperaturze 85°C przez 24 h i prędkości schładzania 8°C/h . Część prób relaksacji była przeprowadzana bezpośrednio po wprowadzeniu siatki mikropęknięć, część natomiast po 5 dobach.

Na rys. 6 i w tabl. 1 pokazano wyniki badań. Naprężenie równowagowe σ_∞ wyznaczone



Rys. 6. Zmiana maksymalnego nachylenia $\left| \frac{F}{\sigma_0^*} \right|_{\max}$ w zależności od stanu mechanicznego zniszczenia struktury dla polipropylenu.

Tabl. 1. Wpływ uszkodzenia struktury materiału na wartość parametrów funkcji opisujących relaksację naprężeń (dla PP)

Nr krzywej	Stan polipropylenu	v $\left[\frac{\text{J}}{\text{MPa}} \right]$	$(-\kappa \dot{\sigma}_0)$	σ_0 [MPa]	σ_∞ [MPa]
1	dziewiczny	0,0928 kT	$9,549 \cdot 10^8$	18,3	6,1
2	z mikropęknięciami, odpuszczony w temp. 85°C , próba relaksacji po 120 h	0,0915 kT	$9,120 \cdot 10^8$	21,0	8,7
3	z mikropęknięciami, nieodpuszczony, próba relaksacji po 120 h	0,073 kT	$7,943 \cdot 10^8$	20,6	7,0
4	z mikropęknięciami, próba relaksacji bezpośrednio po wprowadzeniu mikropęknięć	0,0464 kT	$2,511 \cdot 10^8$	32,6	11,1

Errata

Strona 167 zeszyt 1—2 tom 20 w druku został pominięty tytuł i nazwisko Autora: powinno być:

List do Redakcji

O PEWNYCH ROZWIĄZANIACH RÓWNIANIA DYFUZJI W PRZESTRZENI DYSTRYBUCJI

J. WACŁAWIK



było dla odpowiednio dużych czasów (asymptotyczne zmierzanie do ustalonej wartości), bądź metodą Li [14].

5. Wnioski

Na przykładzie dwu wybranych modeli (teorii) relaksacji naprężeń, eksponencyjnego i kooperatywnego pokazano, że w każdym z tych modeli jeden z parametrów występujących w opisie relaksacji może służyć jako deskryptor, wywołanego przez naprężenie, uszkodzenia materiału. Spośród wielu modeli przyjmowanych do opisu relaksacji naprężeń nie wszystkie mogą temu celowi służyć. Modele, które nie opisują najbardziej stromej części krzywej relaksacji w układzie półlogarytmicznym lub nie posiadają podstaw fizycznych odnoszących się do struktury nie mogą tutaj być użyte. Jako przykładowego materiału doświadczalnego użyto polipropylenu. Parametr v (objętość aktywacji), czy też parametr $(-\kappa\dot{\sigma}_0)$ (liczba fononów uderzających cząsteczkę podczas czasu koherencji dla $t = 0$) wyraźnie zależą od stanu zniszczenia struktury polipropylenu.

Literatura cytowana w tekście

1. M. KRYSZEWSKI, *Fizyka polimerów*, II Kongres Nauki Polskiej.
2. J. P. BAREŠIS, A. V. STINSKAS, *Upročene poliamida pri cikličeskom nagruženju*, *Mechanika polimerov* nr 5, 1973.
3. A. J. GOLDMAN, E. G. MATJUŠIN, V. N. ZAHAROV, *K issledovanju ustalostnyh svoystv žestkich polimerov primenyaemyh v konstrukcyach valnovych predač*, *Mechanika polimerov* nr 6, 1970.
4. J. KALWAK, E. ŚWIĄTEK, J. ZAWADZKI, *Doraźne i zmęczeniowe charakterystyki wytrzymałościowe wybranych polimerów*, *Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej*, 14/1973.
5. V. A. KARGIN, G. SŁONIMSKII, *O mechanizmye utomlenya polimerov*, *Dokl. AN SSSR*, t. 105, nr 4, 1955.
6. S. B. RATNER, *O kryteriach samorozgrzewania i zlonu tworzyw termoplastycznych przy cyklicznych obciążeniach*, *Prace Naukowe Inst. Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej*, ns 20/1974.
7. S. ZBROJA, *Wskaźniki zmęczenia tworzyw sztucznych*, *Zagadnienia Tarcia, Zużycia i Smarowania*, zeszyt 7/1974.
8. S. ZIEMBA, B. RYSIŃSKI, *Badanie uszkodzenia materiału w procesie zmęczenia na podstawie zmian własności dynamicznych*, *Prace IPPT PAN* 23/1973.
9. W. RYCHWAŁSKI, *Zmiany dynamiczne własności mechanicznych PA 6 w procesie zmęczenia*, *Praca doktorska*, Politechnika Krakowska, 1979.
10. W. KARMOWSKI, A. LITAK, *Zmiany odporności na pękanie w procesie zmęczenia dla wybranych termoplastów*, *Materiały Konf. Met. Badań Odporności na Pękanie (org. przez PAN i PG)*, Wisła 1979.
11. J. KUBÁT, *A similarity of stress relaxation behaviour of high polymers and metals*, *Praca doktorska*, Stockholm 1965.
12. J. J. GILMAN, A. S. ARGON, *Physics of strength and plasticity*, M.I.T. Press, Cambridge, Mass. 3, 1969.
13. J. KUBÁT, R. SELDEN, M. RIGDAHL, *Influence of strain rate on the stress relaxation behaviour of polyethylene and cadmium*, *Materials Science and Engineering*, 34/1978.
14. J. C. M. II, *A method for describing internal stresses in materials*, *Can. J. Phys.* 45, 493, 1967.
15. R. SELDEN, *Internal stresses and activation volumes in stress relaxation of polyethylene and other solids*, *Praca doktorska*, CTH Göteborg 1979.

Summary

PARAMETERS OF FUNCTIONS DESCRIBING STRESS RELAXATION AS INDICATORS OF A STRUCTURE DAMAGE

On the basis of exponential and cooperative rheological models it has been shown that the parameters appearing in these models when describing the stress relaxation are good indicators of a structure damage. As an example the stress relaxation in tensile uniaxial state in polypropylene has been used. The stress relaxation descriptions realized by different models (also newly introduced cooperative models) in metallic and nonmetallic materials has been compared.

Praca została złożona w Redakcji dnia 30 lipca 1981 roku