

УДК 539.3

doi 10.26089/NumMet.v18r212

УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ КАСАТЕЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИМЕРОВ

М. С. Воронин¹

Приводится метод расчета параметров функции времени релаксации касательных напряжений, являющейся одним из замыкающих соотношений для модели вязкоупругого тела максвелловского типа. Метод основан на упрощении системы уравнений, описывающей деформирование тонкого стержня в рамках модели, если рассматривать эту систему в точке начала пластической деформации. Метод позволяет отыскать те параметры времени релаксации, которые ответственны за описание предела упругости материала в широком диапазоне температур и скоростей деформации. Результаты применения метода демонстрируются сравнением с экспериментальными данными для трех полимерных материалов: ПММА (полиметилметакрилат), ПТФЭ (политетрафторэтилен) и эпоксидной смолы.

Ключевые слова: модель Максвелла, релаксация касательных напряжений, предел упругости, диаграммы деформирования, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, эпоксидная смола.

1. Введение. Рассматривается модель вязкоупругого тела максвелловского типа [1], которая неоднократно успешно применялась для решения задач ударного волнового деформирования металлов [2], керамик [3], а также полимеров [4]. Система уравнений модели состоит из основных законов сохранения, уравнений, описывающих эволюцию компонент тензора эффективных деформаций, и замыкается несколькими соотношениями: уравнением состояния среды при нешаровом тензоре деформаций, функцией времени релаксации касательных напряжений (далее ВРКН) и формулами Мурнагана, описывающими связь компонент тензора напряжений и компонент тензора эффективной упругой деформации. В одномерной постановке система уравнений модели имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho r^\nu)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u r^\nu)}{\partial r} &= 0, \quad \frac{\partial(\rho u r^\nu)}{\partial t} + \frac{\partial[(\rho u^2 - \sigma_1) r^\nu]}{\partial r} + \nu r^{\nu-1} \sigma_2 = 0, \\ \frac{\partial[\rho(E + u^2/2) r^\nu]}{\partial t} + \frac{\partial[(\rho u(E + u^2/2) - \sigma_1 u) r^\nu]}{\partial r} &= 0, \\ \frac{\partial h_2}{\partial t} + u \frac{\partial h_2}{\partial r} - \frac{\nu(3-\nu)}{2} \frac{u}{r} &= -\frac{d_2}{\tau}, \quad \frac{\partial h_3}{\partial t} + u \frac{\partial h_3}{\partial r} - \frac{\nu(\nu-1)}{2} \frac{u}{r} = -\frac{d_3}{\tau}, \\ E = E(\delta, D, S), \quad \tau = \tau(\sigma_i, T), \quad \sigma_i &= \rho \left(\frac{\partial E}{\partial h_i} \right)_S, \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\delta, D}, \\ \delta = \frac{\rho}{\rho_0} = \exp \left(-\sum_{i=1}^3 h_i \right), \quad D &= \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^3 d_i^2 \right), \quad d_i = h_i + \frac{1}{3} \ln \delta, \end{aligned} \quad (1)$$

где t, r — время и пространственная переменная; ρ, u, E, S, T — плотность, скорость, удельная внутренняя энергия, энтропия и температура; σ_i — главные напряжения; h_i — компоненты тензора эффективных упругих деформаций (логарифмы коэффициентов растяжения/сжатия элемента среды вдоль главных осей); $E(\delta, D, S)$ — уравнение состояния при нешаровом тензоре деформаций, в качестве которого может быть выбран любой термодинамический потенциал; $\tau(\sigma_i, T)$ — время релаксации касательных напряжений; ν — показатель симметрии: $\nu = 0$ — плоская, $\nu = 1$ — цилиндрическая, $\nu = 2$ — сферическая; δ и D — первый и второй инварианты тензора деформаций.

Для того чтобы применить модель к решению задач деформирования какого-либо конкретного материала, необходимо построение зависимостей $E(\delta, D, S)$ и $\tau(\sigma_i, T)$. Построение уравнения состояния $E(\delta, D, S)$ обычно основывается на наилучшем совпадении расчетной и экспериментальной ударной адиабаты материала. Для определения параметров $\tau(\sigma_i, T)$ традиционным стал метод численного решения

¹ Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (ИГиЛ СО РАН), просп. Лаврентьева, 15, 630090, Новосибирск; мл. науч. сотр., e-mail: mihausa@academ.org

задачи о деформировании тонкого стержня в рамках модели и подбор таких параметров ВРКН, при которых расчетные $\sigma - \epsilon$ диаграммы деформирования с удовлетворительной точностью описывают экспериментальные [2–7]. Если рассматривать не всю диаграмму целиком, а только лишь точку предела упругости, то традиционный метод можно упростить. В настоящей статье описывается как преобразовать в этом случае систему дифференциальных уравнений традиционного метода и свести ее к системе двух нелинейных уравнений, тем самым существенно ускорив расчет параметров ВРКН, ответственных за описание предела упругости материала. Кроме того, приводятся результаты применения такого метода на примере трех полимерных материалов. Для других типов материалов необходимо лишь выбрать соответствующий вид функциональной зависимости $\tau(\sigma_i, T)$.

2. Упрощенный метод определения параметров ВРКН. При решении задачи о деформировании тонкого стержня делается ряд предположений: материал является изотропным, напряженное состояние является одноосным, деформация является однородной, боковая поверхность является свободной $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$. В результате этого исходная система (1) упрощается и приобретает вид

$$\frac{dl}{dt} = \dot{\epsilon}l, \quad \frac{dh_1}{dt} = \dot{\epsilon} - \frac{2}{3} \frac{h_1 - h_2}{\tau}, \quad \frac{dS}{dt} = \frac{2}{3} \frac{E_D}{\tau E_S} (h_1 - h_2)^2, \quad [E_{h_2}(h_1, h_2, h_3, S)]_{h_2=h_3} = 0, \quad (2)$$

где l — длина стержня; $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, которая обычно задается постоянной, что также предполагается в соответствующих экспериментах; через E_D, E_S, E_{h_2} обозначены частные производные энергии по соответствующей переменной. Решением системы (2) является $\sigma - \epsilon$ диаграмма деформирования материала, где ϵ считается по формуле $\epsilon = \int \dot{\epsilon}(t) dt$ или по формуле $\epsilon = \dot{\epsilon}_0 t$, поскольку, как уже сказано, в расчетах скорость деформации задается неизменной величиной $\dot{\epsilon}_0$.

Экспериментаторы при измерении диаграмм деформирования материалов обычно строят графики зависимости предела упругости от десятичного логарифма скорости деформации $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$, при этом иногда не приводя даже самих диаграмм. Этой информации может быть достаточно для определения тех параметров времени релаксации $\tau(\sigma_i, T)$, которые ответственны за описание предела упругости, а расчет диаграмм деформирования только с этими параметрами может удовлетворительно описывать экспериментальные вплоть до $\epsilon = 0.2$. Рассматривая систему (2) в точке предела упругости, можно сделать существенные упрощения и свести задачу к решению системы из двух нелинейных уравнений.

В книге [1] доказывается, что при решении системы (2) вид графика $h_1(\epsilon)$ подобен графику $\sigma_1(\epsilon)$, или, что эквивалентно, график $h_1(t)$ подобен графику $\sigma_1(t)$. Для определения предела упругости можно брать точку, в которой $\dot{\sigma}_1 = 0$. На основании того, что графики $h_1(t)$ и $\sigma_1(t)$ подобны, делается утверждение, что в точке предела упругости также выполняется $dh_1/dt = 0$. Подставляя это во второе уравнение системы (2), мы можем установить явную связь скорости деформации и времени релаксации касательных напряжений в точке предела упругости:

$$\dot{\epsilon} = \frac{2}{3} \frac{h_1 - h_2}{\tau(\sigma_Y, T)}. \quad (3)$$

Для определения значений h_1 и h_2 в точке предела упругости необходимо численно решить систему

$$\sigma_1 \equiv [E_{h_1}(h_1, h_2, h_3, S_0)]_{h_2=h_3} = \sigma_Y, \quad \sigma_2 \equiv [E_{h_2}(h_1, h_2, h_3, S_0)]_{h_2=h_3} = 0, \quad (4)$$

где второе уравнение, как и в системе (2), выражает условие того, что боковая поверхность стержня предполагается свободной. Поскольку до предела упругости деформация адиабатичная и обратимая, то энтропию в упругой деформации предполагаем неизменной, что также можно наблюдать в расчете. Поэтому в (4) подставляется начальное значение энтропии недеформированного материала. Температура в (3) вычисляется по $[E_S(h_1, h_2, h_3, S_0)]_{h_2=h_3}$ после того, как h_1 и h_2 были найдены из (4).

Для того чтобы определить параметры ВРКН, необходимо по всем имеющимся экспериментальным значениям σ_{Y_i} с помощью системы (4) вычислить h_{1_i} и h_{2_i} для каждой экспериментальной точки, вместе с этим рассчитывая температуру T_i . После этого, варьируя искомые параметры ВРКН, минимизируем функционал

$$\sum_i (\dot{\epsilon}_i - \dot{\epsilon}(\sigma_{Y_i}, T_i))^2 \rightarrow 0, \quad (5)$$

где $\dot{\epsilon}_i$ — экспериментальное значение скорости деформации и $\dot{\epsilon}(\sigma_{Y_i}, T_i)$ — скорость деформации, рассчитанная по (3).

Следует отметить, что в случае, когда наборы экспериментальных точек $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$ получены при различных начальных температурах, прежде чем решать (4) необходимо определить значение S_0 для

соответствующей начальной температуры T_0 . Сделать это можно, решив систему

$$\sigma_1 = [E_{h_1}(h_1, h_2, h_3, S)]_{h_1=h_2=h_3} = 10^{-4} \text{ (GPa)}, \quad T = [E_S(h_1, h_2, h_3, S)]_{h_1=h_2=h_3} = T_0, \quad (6)$$

которая определяет состояние элемента среды всесторонне сжатого/расширенного при охлаждении/нагревании его до температуры T_0 при 1 атмосфере. Найденная вместе с этим величина h_1 может использоваться как начальное приближение при решении (4).

В работе [6] уже обсуждалось, что параметры ВРКН, найденные с помощью минимизации (5), не являются единственно возможными. Поэтому те параметры, которые не являются полностью интерполяционными константами, но имеют какой-либо физический смысл, выбираются в соответствии с этим смыслом либо по имеющимся в литературе данным, полученным экспериментально прямо или косвенно. При минимизации такие параметры можно фиксировать известным значением и не варьировать либо задать начальное приближение, соответствующее величине, приводимой в литературе.

Соотношения (3) и (4) выражают основную идею метода. Расчет всех необходимых величин по этим соотношениям существенно быстрее, чем расчет упругих участков диаграмм деформирования по системе (2). Описанный метод ограничен нахождением параметров ВРКН, ответственных за описание предела упругости материала. В случаях, когда на участке пластического течения диаграмм деформирования наблюдается упрочнение/разупрочнение или их комбинация, для нахождения параметров, ответственных за описание такого поведения материала, по-прежнему необходимо решить систему (2) либо воспользоваться методом [8]. Тем не менее, группа параметров, ответственных за σ_Y , является базовой, поскольку без них описание пластического участка диаграммы деформирования невозможно в рамках рассматриваемого подхода, что будет более наглядно показано ниже.

В данной работе система (2) решалась методом Рунге–Кутты четвертого порядка, система (4) — решателем `fsolve`, минимизация (5) — решателем `fminsearch` пакета `MATLAB`. Для расчетов можно использовать уравнения состояния, приводимые в [9] или в приложении данной статьи. Вид функциональной зависимости ВРКН в случае полимеров обсуждается в следующем разделе.

3. Особенности определения параметров ВРКН в случае полимеров. Хорошо известно, что полимеры обладают широким спектром механизмов релаксации [10] из-за существования разных уровней молекулярной подвижности в их структуре. Это приводит к тому, что в зависимости от внешних условий — температуры или скорости деформации — какая-то часть этих уровней или механизмов релаксации может быть заморожена, и релаксация в процессе деформирования будет протекать за счет незамороженной части спектра, а время релаксации при этом будет определяться самым медленным из них. При смене внешних условий механизм, определяющий время релаксации, может кардинально измениться. Это проявляется, например, на температурных зависимостях модуля упругости полимеров. Кроме того, это проявляется на графике $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$, который в случае полимеров можно разбить минимум на два линейных участка с разным наклоном. Обычно их связывают с двумя наиболее вероятными механизмами релаксации в соответствующем диапазоне температуры и скорости деформации: сегментальной и мелко-масштабной молекулярной подвижностью, обозначая их как α - и β -релаксация соответственно [11–13].

В качестве базовой формулы для времени релаксации касательных напряжений примем формулу Больцмана–Аррениуса, поскольку механизмы релаксации в полимерах термоактивируемые. Учет влияния напряжения осуществляется через вычитание от начальной энергии активации слагаемого, пропорционального интенсивности касательных напряжений:

$$\tau(\sigma_i, T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \alpha_0 \hat{\sigma}}{RT}\right). \quad (7)$$

Здесь τ_0 — интерполяционная константа; U_0 — начальная энергия активации; α_0 — активационный объем, отражающий объем той кинетической единицы, за счет движения которой происходит релаксация; интенсивность касательных напряжений $\hat{\sigma}$ определяется как

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2}{6}}. \quad (8)$$

Набора параметров τ_0 , U_0 , α_0 достаточно для того, чтобы в расчетах по системе (2) получалась линейная связь $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$. Следует отметить, что при выборе другого определения интенсивности касательных напряжений, например $\max|\sigma_i - \sigma_j|/2$, будут насчитываться времена релаксации и пределы упругости отличные, чем в случае с (8), а также результирующие искомые параметры τ_0 , U_0 , α_0 будут заметно отличаться.

Поскольку формула (7) позволяет описать лишь один линейный участок зависимости предела упругости от логарифма скорости деформации, она соответствует только одному механизму релаксации. В случае нескольких механизмов релаксации естественно взять сумму из слагаемых вида (7):

$$\tau(\dot{\sigma}, T) = \sum_i \tau_{0i} \exp\left(\frac{U_{0i} - \alpha_{0i}\dot{\sigma}}{RT}\right). \tag{9}$$

Здесь каждое из слагаемых ассоциируется с отдельным механизмом релаксации. В зависимости от $\dot{\sigma}$ и T или в случае деформирования тонкого стержня (2) в зависимости от $\dot{\epsilon}$ и T_0 в некоторой области $(\dot{\epsilon}, T)$ из всей суммы (9) “доминирует” только одно слагаемое, подавляя остальные, т.е. имеет бесконечно большую величину по сравнению с остальными. Это отражает факт того, что релаксация протекает за счет какого-либо одного наиболее вероятного или самого медленного механизма в зависимости от внешних условий.

Для наглядности на рис. 1 сплошными линиями схематично показаны графики предела упругости $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$ при трех разных начальных температурах в случае, когда ВРКН (9) есть сумма из четырех слагаемых $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4$. Разными цветами вдоль каждого графика показаны области $\dot{\epsilon}$, в которых доминирует соответствующее слагаемое (9). Пунктирными линиями отмечены границы $(\dot{\epsilon}, T)$ -областей, обозначенных символами τ_i в соответствии с тем слагаемым ВРКН, которое доминирует во всей этой области. Иными словами, в области τ_1 выполняется $\tau_1 \gg \tau_2 + \tau_3 + \tau_4$, поэтому только первое слагаемое влияет на расчет предела упругости в этой области. В области τ_2 выполняется $\tau_2 \gg \tau_1 + \tau_3 + \tau_4$ и т.д. На границах областей, когда слагаемые из соседних областей становятся сравнимыми по величине, вид графика отклоняется от линейного и проходит немного выше, чем показано на схеме.

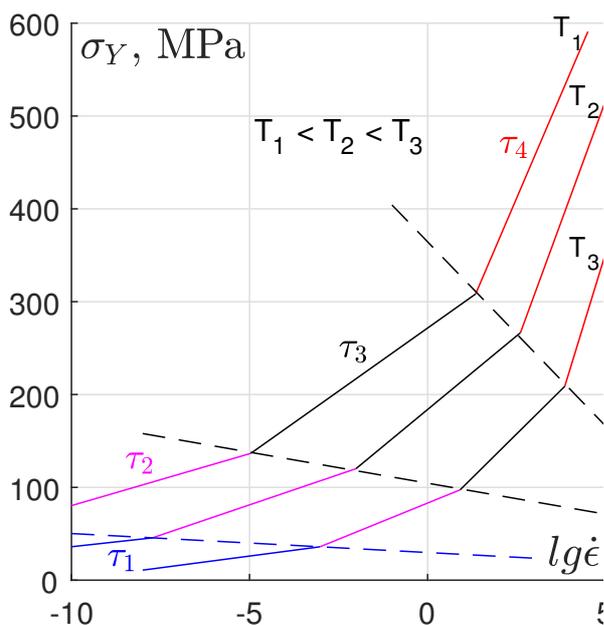


Рис. 1

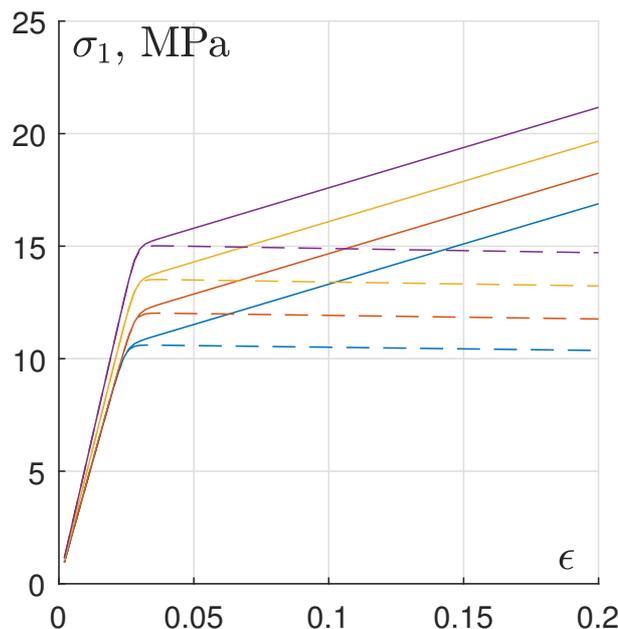


Рис. 2

Построение слагаемых ВРКН (9) можно выполнять поочередно. Сначала на экспериментальных графиках, хотя бы грубо, следует выделить области линейного роста σ_Y с разным наклоном. Далее описанным методом надо определить параметры только для одного слагаемого $\tau = \tau_1$, доминирующего в области самых медленных скоростей деформации, по экспериментальным точкам из этой области. После этого добавить второе слагаемое $\tau = \tau_1 + \tau_2$, которое будет доминировать в следующем диапазоне более быстрых скоростей деформации. Найти параметры для τ_2 по экспериментальным точкам из соответствующей области с учетом вклада от уже построенного τ_1 . И так далее с остальными слагаемыми в зависимости от вида экспериментальных графиков $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}), T)$.

Если при решении какой-либо задачи по построенной модели известно, что среда никогда не попадет в состояние из области, где доминирующим является τ_i -слагаемое ВРКН, то это слагаемое при расчете совсем можно исключить из (9), при этом результат расчета практически не изменится.

На рис. 2 пунктирными линиями показан пример диаграмм деформирования для какого-то определенного набора параметров τ_0, U_0, α_0 . Этого набора параметров недостаточно для описания упруг-

нения/разупрочнения в области пластического течения диаграммы, поскольку при нем в этой области напряжение либо практически неизменно, либо уменьшается за счет роста температуры вдоль диаграммы. Для того чтобы в расчете реализовать упрочнение, можно к энергии активации добавить еще одно слагаемое, пропорциональное пластической деформации ϵ_{pl} :

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \sum_i \tau_{0i} \exp\left(\frac{U_{0i} - \alpha_{0i}\hat{\sigma} + H_{0i}\epsilon_{pl}}{RT}\right), \quad (10)$$

где знак коэффициента упрочнения H_{0i} будет определять упрочняющееся либо разупрочняющееся поведение. Параметры H_{0i} находятся с помощью решения полной задачи (2) и удовлетворительного соответствия расчетной и экспериментальной диаграмм. Момент начала пластической деформации можно определять по моменту начала роста энтропии при приближении к пределу упругости. До этого момента $\epsilon_{pl} = 0$, поэтому $H_{0i}\epsilon_{pl}$ не оказывает влияния на величину энергии активации и, как следствие, на расчет напряжения.

Сплошными линиями на рис. 2 показаны диаграммы деформирования, построенные при том же наборе τ_0 , U_0 , α_0 , как и для диаграмм, показанных пунктиром, но с добавлением ненулевого H_0 . Очевидно, что, не определив предварительно τ_0 , U_0 , α_0 и тем самым не определив величины $\sigma_Y(\dot{\epsilon})$, невозможно определить значение H_0 или других возможных параметров, ответственных за область пластического течения. Поэтому набор τ_0 , U_0 , α_0 можно назвать базовым.

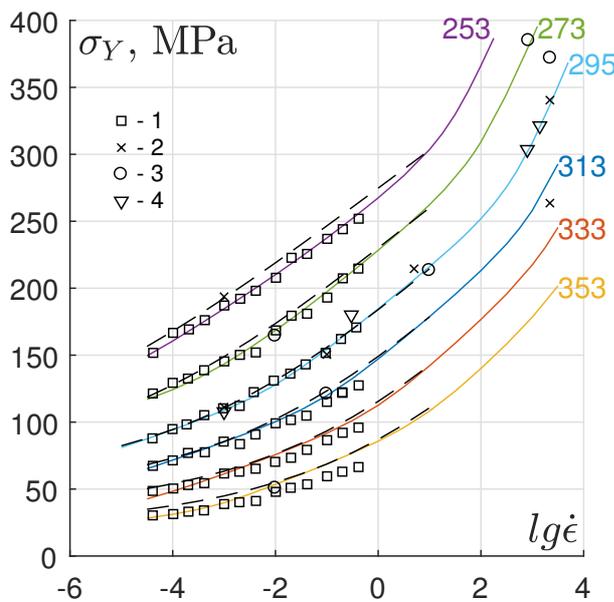


Рис. 3

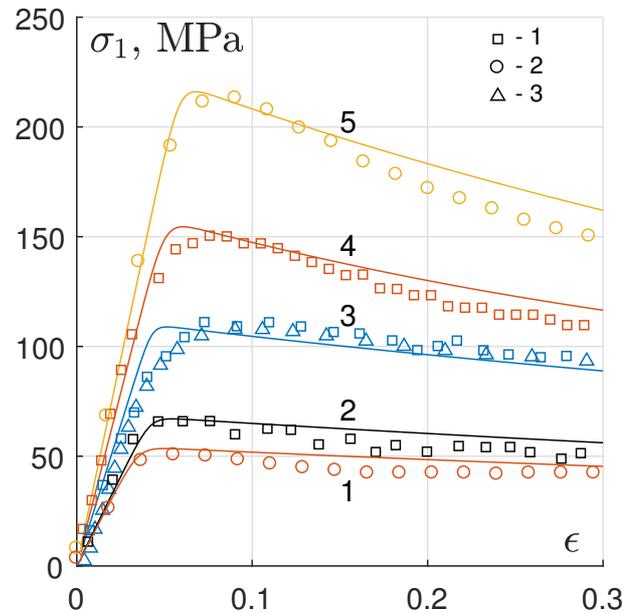


Рис. 4

4. Результаты расчетов. На рис. 3 сплошными линиями показан расчет предела упругости ПММА (полиметилметакрилат) с помощью описанного метода в широком диапазоне скоростей деформации и температур. Цифрами около каждого графика обозначена начальная температура в размерности К вдоль этого графика. Символы соответствуют экспериментальным данным: 1 – [11], 2 – [14], 3 – [15], 4 – [16]; пунктир – расчет по модели из [12].

В ходе расчетов было выявлено четыре области с одинаковым наклоном линий $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$, что трудно увидеть в масштабе рисунка. Это соответствует четырем слагаемым ВРКН, параметры которых были найдены и приводятся в табл. 1. Первое слагаемое необходимо учитывать начиная с $T_0 = 353$ К и $\dot{\epsilon} \lesssim 1e - 3c^{-1}$, поэтому при более низких температурах им можно пренебречь.

Следует отметить, что при оценке величины энергии активации по формуле, подобной (7), обычно используют величину напряжения σ_1 , в то время как в (7) используется интенсивность касательных напряжений (8), которая при одноосном напряженном состоянии равна $\sigma_1/\sqrt{3}$. В связи с этим значения энергии активации (а также α_0) из табл. 1 необходимо умножить на $\sqrt{3}$ при сравнении с оценками, сделанными с использованием σ_1 . В этом смысле значения энергии активации слагаемых № 2–4 табл. 1 лежат в диапазоне между значениями $Q_\alpha = 400 \div 412$ и $Q_\beta = 80 \div 109$ кДж/моль, обычно приводимых для α - и β -релаксации в ПММА [11, 12, 15, 17].

Величина активационного объема α_0 в ангстремах равна (с умножением на $\sqrt{3}$): 6651, 2152, 885 и 268 Å^3 в соответствии с порядком слагаемых в табл. 1. Если извлечь из этой величины кубический корень, то можно получить грубую оценку линейного размера кинетической единицы: 19, 13, 10, 6 Å соответственно. Эти числа согласуются с длиной сегмента 15 Å , приводимой в [18].

Параметры слагаемых ВРКН ПММА

Таблица 1

№ слагаемого	Параметр		
	$\tau_0, 10 \cdot \text{мкс}$	$U_0, \text{кДж/моль}$	$\alpha_0, \text{см}^3/\text{моль}$
1	5.992942351402466e-30	288.3833458781238	2319.318981616782
2	1.069286839121433e-21	202.7219079642597	750.3174438255369
3	2.936713456661901e-16	142.5208155472396	308.4998339651791
4	1.019045511183852e-9	73.06159780447729	93.58730856256886

На рис. 4 и 5 сплошными линиями показаны результаты расчета диаграмм сжатия ПММА по системе (2) с использованием параметров ВРКН из табл. 1. На рис. 4 номерам графиков соответствуют условия: 1) $T_0 = 353 \text{ К}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; 2) $T_0 = 328$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; 3–5) $T_0 = 295 \text{ К}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}, 10^{-1}, 10 \text{ с}^{-1}$. Символы соответствуют экспериментальным данным: 1 – [14], 2 – [15], 3 – [16]. На рис. 5 номера графиков соответствуют: 1) $T_0 = 313 \text{ К}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$; 2) $T_0 = 273 \text{ К}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; 3) $T_0 = 333 \text{ К}$, $\dot{\epsilon} = 2200 \text{ с}^{-1}$; 4) $T_0 = 295 \text{ К}$, $\dot{\epsilon} = 10^3 \text{ с}^{-1}$; 5) $T_0 = 273 \text{ К}$, $\dot{\epsilon} = 853 \text{ с}^{-1}$. Символами обозначены данные из тех же работ, что и на рис. 4.

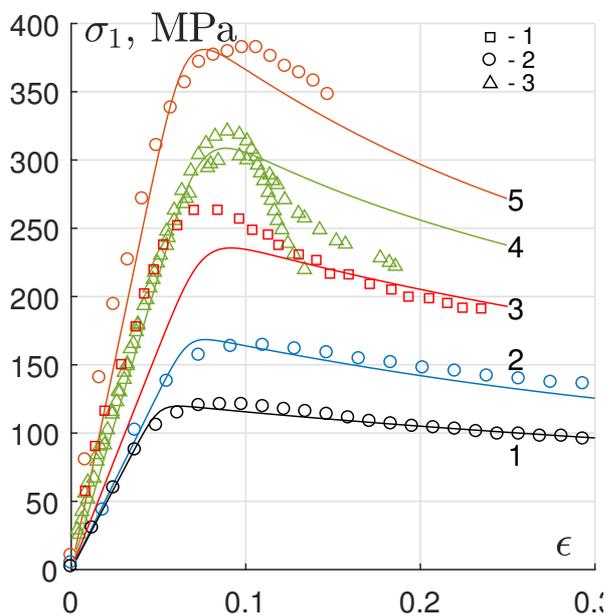


Рис. 5

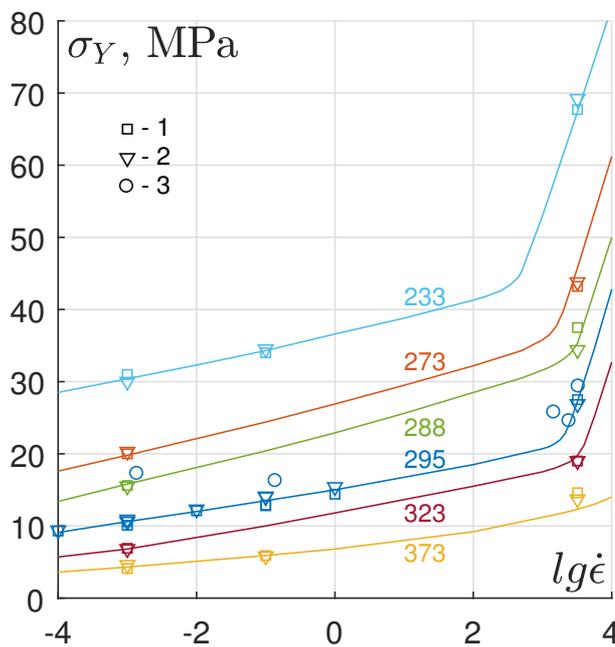


Рис. 6

На рис. 6 сплошными линиями показан расчет предела упругости ПТФЭ (политетрафторэтилен) с помощью описанного метода в диапазоне начальных температур 233–373 К. Символы соответствуют экспериментальным данным: 1 – Teflon 7A, 2 – Teflon 7C [19], 3 – [20]. Поскольку на участке пластического течения диаграмм деформирования ПТФЭ с самого начала начинается упрочнение, то точка предела упругости определялась как пересечение линий, аппроксимирующих упругий и пластический участок (до $\epsilon = 0.2 \div 0.3$) экспериментальной диаграммы (см. рис. 7).

Описать экспериментальные значения σ_γ во всем диапазоне температур и скоростей деформации одним набором параметров τ_{0i} , U_{0i} , α_{0i} не удастся. Связано это, по всей видимости, с тем, что вблизи комнатной температуры в ПТФЭ происходит фазовый переход, который проявляется на графике теп-

лоемкости [21] или приводится на фазовой диаграмме в [22, 23]. Поэтому были найдены два набора параметров ВРКН, один из которых соответствует фазе ПТФЭ при $T_0 < 295$, а второй — фазе ПТФЭ при $T_0 \geq 295$. Значения параметров приводятся в табл. 2. Поскольку ПТФЭ упрочняющийся материал, то для него добавлен параметр H_{0i} , который определялся при помощи расчета (2) с использованием ВРКН вида (10).

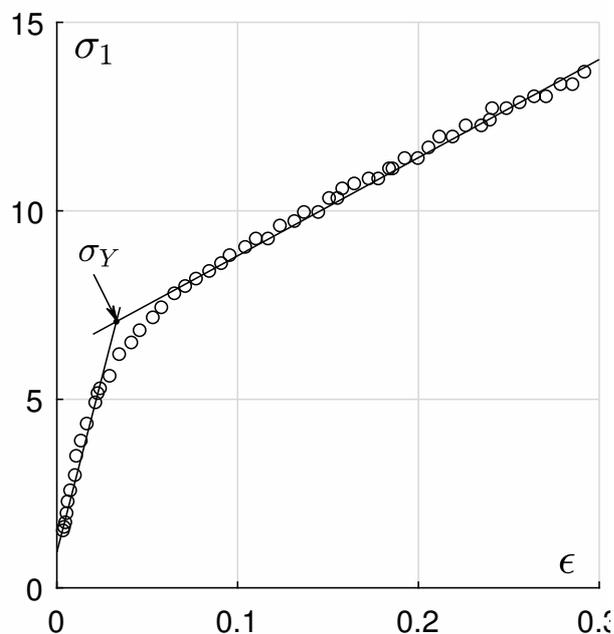


Рис. 7

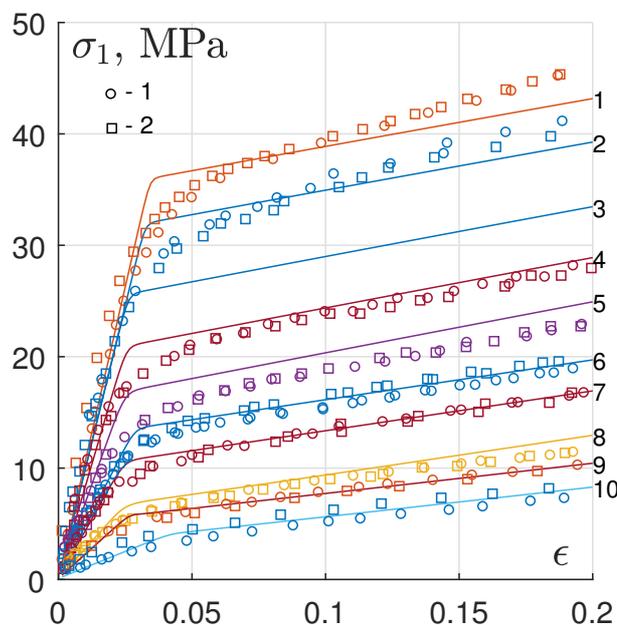


Рис. 8

Величины энергии активации, умноженные на $\sqrt{3}$, равны 364.5201, 55.3049 кДж/моль для $T_0 < 295$ и 380.3907, 285.9860, 55.3049 кДж/моль для $T_0 \geq 295$. Слагаемое с наименьшим значением энергии активации связывается с β -релаксацией. В [24] в разделе 4.5 величину энергии активации ПТФЭ приводят в диапазоне 44.6–82.5 кДж/моль в зависимости от напряжения сдвига или температуры. В [18] величина энергии активации β -релаксации ПТФЭ равна 42 кДж/моль. Величины активационного объема в ангстремах (с учетом умножения на $\sqrt{3}$) получились равными 684, 11167, 18934, 49682 Å^3 . Значение, соответствующее β -релаксации, согласуется с величинами 700–5500 Å^3 , приводимыми в [24]. Линейный размер кинетической единицы, рассчитанный по полученным значениям α_0 , равен 9, 22, 27, 37 Å . Максимальное из этих значений не превысило длину сегмента 46 Å , приводимую в [18] для ПТФЭ. Величину энергии активации или активационный объем α -релаксации для ПТФЭ в литературе найти не удалось.

Таблица 2

Параметры слагаемых ВРКН ПТФЭ

№ слагаемого	Параметр $T_0 < 295$			
	$\tau_0, 10 \cdot \text{мкс}$	$U_0, \text{кДж/моль}$	$\alpha_0, \text{см}^3/\text{моль}$	H_0
1	4.309176105e-26	210.4557674	3882.424411	120
2	0.000004307925433	31.93030446	237.8918138	15
Параметр $T_0 \geq 295$				
1	1.213749816179812e-25	219.6187014089692	6583.10336829175	150
2	3.401629774e-11	165.1140691	17273.58351	280
3	0.000004307925433271894	31.930304456065855	237.8918138374664	14

На рис. 8 и 9 сплошными линиями показаны результаты расчета по (2) диаграмм сжатия ПТФЭ с использованием параметров ВРКН из табл. 2. На рис. 8 номерам диаграмм соответствуют следующие

условия: 1, 2 — $T_0 = 233$ К, $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ с $^{-1}$; 3, 4 — $T_0 = 273$ К, $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ с $^{-1}$; 5 — $T_0 = 288$ К, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ с $^{-1}$; 6, 7 — $T_0 = 299$ К, $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ с $^{-1}$; 8 — $T_0 = 323$ К, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ с $^{-1}$; 9, 10 — $T_0 = 373$ К, $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ с $^{-1}$.

На рис. 9 номерам диаграмм соответствуют следующие условия: 1, 2, 3, 4, 7, 8 — $\dot{\epsilon} = 3200$ с $^{-1}$, $T_0 = 233$, 273, 288, 297, 323, 373 К; 5, 6 — $T_0 = 295$ К, $\dot{\epsilon} = 2460, 2180$ с $^{-1}$. Символам соответствуют экспериментальные данные 1) Teflon 7A, 2) Teflon 7C [19], 3) [20].

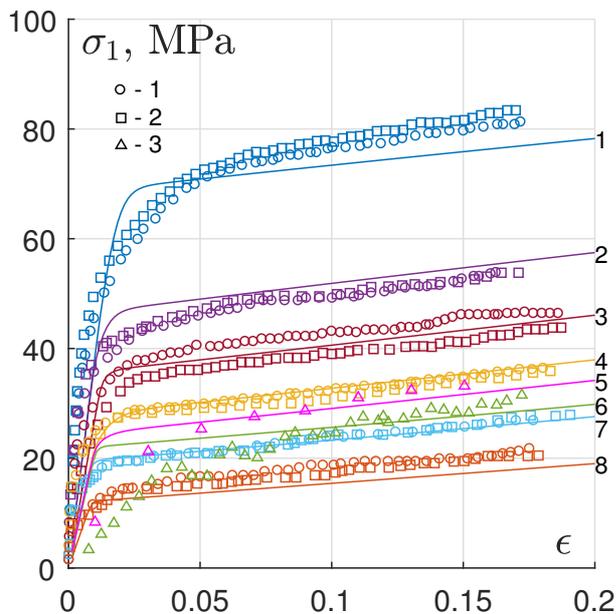


Рис. 9

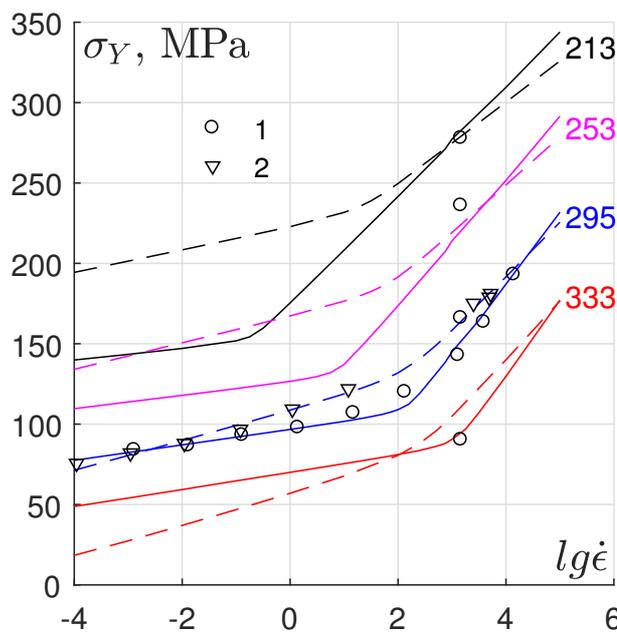


Рис. 10

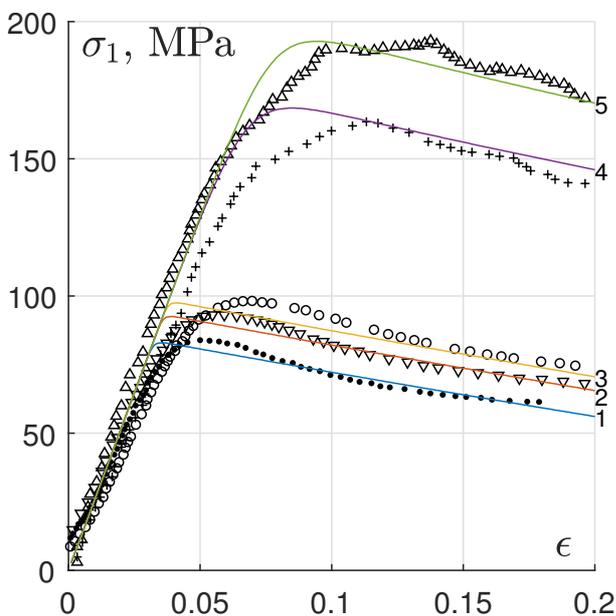


Рис. 11

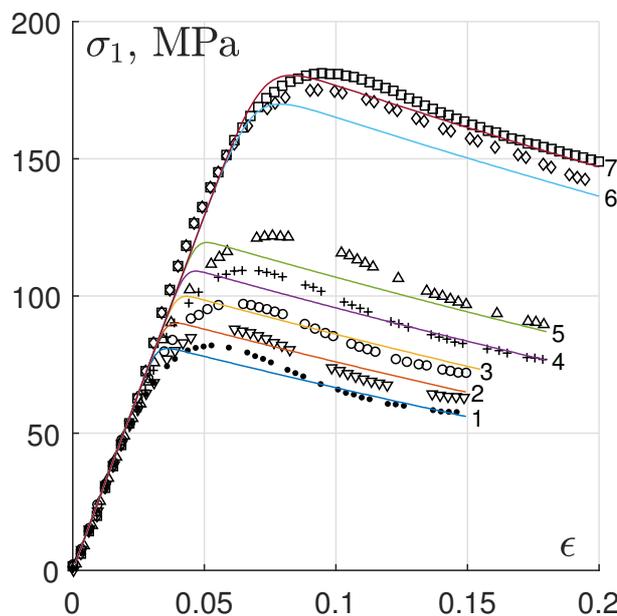


Рис. 12

На рис. 10 сплошными и пунктирными линиями показан расчет предела упругости эпоксидной смолы с помощью описанного метода. Числами обозначена начальная температура в градусах Кельвина вдоль каждого графика. Символы соответствуют экспериментальным данным 1) [13], 2) [25]. На рисунке показано, что при недостатке экспериментальных данных один и тот же набор точек можно описать с удовлетворительной точностью двумя разными наборами параметров ВРКН. Это тоже свидетельствует о том, что параметры ВРКН, найденные с помощью минимизации (5), как уже было сказано, не всегда

являются единственно возможными. Параметры ВРКН, соответствующие сплошным линиям, были найдены по экспериментальным точкам [13]. Параметры ВРКН, соответствующие пунктирным линиям, были найдены по экспериментальным точкам [25] с добавлением точек [13] при $\dot{\epsilon} > 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $T_0 \neq 295 \text{ К}$.

На диаграммах деформирования эпоксидной смолы после предела упругости начинается разупрочнение, для описания которого оказалось недостаточно только параметров τ_0 , U_0 , α_0 . Поэтому, после того как с помощью описанного метода был найден этот базовый набор параметров, был добавлен коэффициент разупрочнения H_0 , определенный с помощью решения (2).

Для описания экспериментальных данных, приведенных на рис. 10, достаточно двух слагаемых ВРКН. Слагаемое с большей энергией активации связывается с α -релаксацией, а второе — с β -релаксацией.

В [13], определяя параметры модели [16] для эпоксидной смолы, получили значения энергии активации $U_\alpha = 231.332$ и $U_\beta = 20.0528$ кДж/моль. Отличие с приводимыми здесь значениями, по-видимому, связаны с тем, что в модели [16] используется более усложненное выражение для скорости деформации, которую можно считать обратно пропорциональной ВРКН.

Таблица 3
Параметры слагаемых ВРКН эпоксидной смолы
(1-й вариант, сплошные линии на рис. 10)

№ слагаемого	Параметр			
	τ_0 , $10 \cdot \text{мкс}$	U_0 , кДж/моль	α_0 , $\text{см}^3/\text{моль}$	H_0
1	2.511702704e-39	349.6563086	1990.509623	-150
2	6.177890688e-10	72.86565977	196.126048	-5

На рис. 11 сплошными линиями показаны результаты расчета по (2) диаграмм сжатия эпоксидной смолы с использованием параметров ВРКН из табл. 3.

Номерам диаграмм соответствуют условия: $T_0 = 295 \text{ К}$, 1 — $\dot{\epsilon} = 1.3 \times 10^{-3}$, 2 — $\dot{\epsilon} = 1.3 \times 10^{-1}$, 3 — $\dot{\epsilon} = 1.4$, 4 — $\dot{\epsilon} = 3.9 \times 10^3$, 5 — $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Символами показаны экспериментальные данные из [13].

Таблица 4
Параметры слагаемых ВРКН эпоксидной смолы
(2-й вариант, пунктир на рис. 10)

№ слагаемого	Параметр			
	τ_0 , $10 \cdot \text{мкс}$	U_0 , кДж/моль	α_0 , $\text{см}^3/\text{моль}$	H_0
1	2.894621026e-39	300.8659773	993.103401	-90
2	1.201658915e-11	90.82470873	265.9420551	-23

На рис. 12 сплошными линиями показаны результаты аналогичного расчета с использованием параметров ВРКН из табл. 4. Номерам диаграмм соответствуют условия: $T_0 = 295 \text{ К}$, 1 — $\dot{\epsilon} = 1.1 \times 10^{-3}$, 2 — $\dot{\epsilon} = 1.1 \times 10^{-2}$, 3 — $\dot{\epsilon} = 1.2 \times 10^{-1}$, 4 — $\dot{\epsilon} = 1.1$, 5 — $\dot{\epsilon} = 120$, 6 — $\dot{\epsilon} = 2.5 \times 10^3$, 7 — $\dot{\epsilon} = 5.2 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$. Символами показаны экспериментальные данные из [25].

5. Заключение. В настоящей статье представлен упрощенный метод расчета параметров времени релаксации касательных напряжений. Метод является существенно более быстрым по сравнению с традиционно применяемым методом расчета задачи о деформировании тонкого стержня в рамках модели вязкоупругого тела максвелловского типа. Описаны особенности определения параметров ВРКН в случае полимерных материалов, для которых характерен спектр разных механизмов релаксации. Представленным методом были рассчитаны базовые наборы параметров ВРКН для ПММА, ПТФЭ и эпоксидной смолы, с помощью которых описаны зависимости предела упругости этих материалов в широком диапазоне скоростей деформации и температур. Решая задачу о деформировании тонкого стержня с использованием полученных параметров, удается с удовлетворительной точностью описать экспериментальные диаграммы деформирования этих материалов (с добавлением параметра упрочнения/разупрочнения, где это необходимо).

6. Приложение. Для рассматриваемых в статье расчетов достаточно использовать следующее про-

стое уравнение состояния:

$$E(\delta, D, S) = \frac{K_0}{2\alpha_0^2} (\delta^{\alpha_0} - 1)^2 + 2c_{\perp}^2 \delta^{\beta_0} D + c_{V0} T_0 \delta^{\gamma_0} \left[\exp\left(\frac{S}{c_{V0}}\right) - 1 \right].$$

Здесь α_0, β_0 — интерполяционные константы; K_0 — квадрат объемной скорости звука; c_{\perp} — поперечная скорость звука; T_0 — реперная температура, которой соответствует c_{V0} — изохорная теплоемкость; γ_0 — коэффициент Грюнайзена; S — изменение энтропии относительно состояния $\delta = 1, T = T_0$.

Таблица 5

Параметры УрС

	$K_0, \text{км}^2/\text{с}^2$	α_0	$c_{\perp}, \text{км}/\text{с}$	β_0	$T_0, \text{К}$	$c_{V0}, \text{кДж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	γ_0
ПММА	6.7860383	1.13986492703564	1.4	0	293.15	0.0014864	0.7228
ПТФЭ	1.369561	3.271240234375	0.7	0	293.15	0.001019796040792	0.44
Эпоксидная смола	5.1076	1.678466796875	1.1	0	293.15	0.001383304691931	0.2

При решении (2) с постоянным значением c_{\perp} получаются диаграммы деформирования с одинаковым наклоном упругого участка независимо от $(\dot{\epsilon}, T_0)$. Как видно из экспериментальных данных, этот наклон (или модуль упругости) в случае полимеров может быть переменным. Поэтому в данной работе по наклону упругого участка экспериментальной диаграммы деформирования строилась функция $c_{\perp}(\dot{\epsilon}, T_0)$, которая аппроксимировалась сплайном. При расчете диаграммы по (2) или h_1, h_2 по (4) значение c_{\perp} в уравнении состояния было константой, но ее величина выбиралась в соответствии с заданными $(\dot{\epsilon}, T_0)$ и построенной $c_{\perp}(\dot{\epsilon}, T_0)$. Такой подход оправдан, поскольку температура на упругом участке диаграммы деформирования меняется несущественно, а значение $\dot{\epsilon}$ задается постоянной. При расчете с использованием c_{\perp} из табл. 5 значения пределов упругости σ_Y получатся немного завышенными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов С.К., Роменский Е.И. Элементы механики сплошных сред и законы сохранения. Новосибирск: Научная книга, 1998.
2. Мерзиевский Л.А., Реснянский А.Д. Численное моделирование ударно-волновых процессов в металлах // Физика горения и взрыва. 1984. 20, № 5. 114–122.
3. Мерзиевский Л.А. Моделирование динамического сжатия поликристаллического Al_2O_3 // Физика горения и взрыва. 1998. 34, № 6. 85–94.
4. Мерзиевский Л.А., Воронин М.С. Моделирование ударно-волнового деформирования полиметилметакрилата // Физика горения и взрыва. 2012. 48, № 2. 113–123.
5. Годунов С.К., Денисенко В.В., Козин Н.С., Кузьмина Н.К. Применение релаксационной модели вязкоупругости при расчете одноосных однородных деформаций и уточнении интерполяционных формул максвелловской вязкости // Ж. прикладной механики и технической физики. 1975. № 5. 162–167.
6. Мерзиевский Л.А., Шамонин С.А. Построение зависимости времени релаксации касательных напряжений от параметров состояния среды // Ж. прикладной механики и технической физики. 1980. № 5. 170–179.
7. Мерзиевский Л.А., Палецкий А.В. Расчет диаграмм динамического деформирования металлов и сплавов // Физическая мезомеханика. 2001. 4, № 3. 85–96.
8. Косенков В.М. Определение релаксационных и дислокационных характеристик металлов по диаграммам ударного сжатия // Ж. прикладной механики и технической физики. 2014. 55, № 4. 33–42.
9. Bordzilovskii S.A., Karakhanov S.M., Merzhievskii L.A., Voronin M.S. Temperature measurements for shocked polymethylmethacrylate, epoxy resin, and polytetrafluoroethylene and their equations of state // J. of Applied Physics. 2016. 120. 135903. doi: 10.1063/1.4964303.
10. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
11. Bauwens-Crowet C. The compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain-rates // J. of Materials Science. 1973. 8, N 7. 968–979. doi: 10.1007/BF00756628.
12. Richeton J., Ahzi S., Daridon L., Rémond Y. A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures // Polymer. 2005. 46, N 16. 6035–6043. doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.079.
13. Jordan J.L., Foley J.R., Siviour C.R. Mechanical properties of Epon 826/DEA epoxy // Mech. Time-Depend. Mater. 2008. 12, N 3. 249–272. doi: 10.1007/s11043-008-9061-x.

14. *Blumenthal W.R., Cady C.M., Lopez M.F., Gray G.T. III, Idar D.J.* Influence of temperature and strain Rate on the compressive behavior of PMMA and polycarbonate polymers // AIP Conference Proceedings. 2002. **620**, N 1. 665–668. doi: 10.1063/1.1483626.
15. *Richeton J., Ahzi S., Vecchio K.S., Jiang F.C., Makradi A.* Modeling and validation of the large deformation inelastic response of amorphous polymers over a wide range of temperatures and strain rates // International Journal of Solids and Structures. 2007. **44**, N 24. 7938–7954. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2007.05.018.
16. *Mulliken A.D., Boyce M.C.* Mechanics of the rate-dependent elastic-plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates // International Journal of Solids and Structures. 2006. **43**, N 5. 1331–1356. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2005.04.016.
17. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Емельянов Ю.А.* Взаимосвязь основных релаксационных переходов в полимерах. Величина сегмента, характер и степень кооперативности молекулярного движения вблизи температуры стеклования // Высокомолекулярные соединения. 1985. **27**, № 11. 2451–2457.
18. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Общий механизм β -перехода в полимерах // Высокомолекулярные соединения. 1985. **27**, № 11. 2440–2451.
19. *Rae P.J., Dattelbaum D.M.* The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression // Polymer. 2004. **45**, N 22. 7615–7625.
20. *Jordan J.L., Siviour C.R., Foley J.R., Brown E.N.* Compressive properties of extruded polytetrafluoroethylene // Polymer. 2007. **48**, N 14. 4184–4195. doi: 10.1016/j.polymer.2007.05.038.
21. *Lau S.F., Wunderlich B.* Calculation of the heat capacity of linear macromolecules from theta-temperatures and group vibrations // Journal of Thermal Analysis. 1983. **28**, N 1. 59–85.
22. *Clements B.E.* Low-pressure equation of state of polymers // AIP Conference Proceedings. 2006. **845**, N 1. 57–60. doi: 10.1063/1.2263264.
23. *Brown E.N., Dattelbaum D.M., Brown D.W., Rae P.J., Clausen B.* A new strain path to inducing phase transitions in semi-crystalline polymers // Polymer. 2007. **48**, N 9. 2531–2536. doi: 10.1016/j.polymer.2007.03.031.
24. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
25. *Chen W., Zhou B.* Constitutive behavior of Epon 828/T-403 at various strain rates // Mechanics of Time-Dependent Materials. 1998. **2**, N 2. 103–111. doi: 10.1023/A:1009866108965.

Поступила в редакцию
3.03.2017

A Simplified Numerical Method to Determine the Shear Stress Relaxation Time Parameters by the Example of Polymers

M. S. Voronin¹

¹ *Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; Lavrentyev prospekt 15, Novosibirsk, 630090, Russia; Junior Scientist, e-mail: mihausa@academ.org*

Received March 3, 2017

Abstract: A numerical method to determine the parameters of the shear stress relaxation time is discussed. This function is one of the constitutive equations of a Maxwellian viscoelastic model. The method is based on a simplification of the system of equations describing the deformation of a thin rod when this system is considered at the yield stress point. The method allows one to find the relaxation time parameters responsible for the yield stress description in a wide range of temperatures and strain rates. The numerical results obtained by the method are compared with experimental data for polymethylmethacrylate, polytetrafluoroethylene, and epoxy resin.

Keywords: Maxwellian model, shear stress relaxation, yield stress, stress-strain curves, polymethylmethacrylate, polytetrafluoroethylene, epoxy resin.

References

1. S. K. Godunov and E. I. Romenskii, *Elements of Continuum Mechanics and Conservation Laws* (Nauchnaya Kniga, Novosibirsk, 1998; Kluwer, New York, 2003).
2. L. A. Merzhievskii and A. D. Resnyanskii, “Shock-Wave Processes in Metals,” *Fiz. Goreniya Vzryva* **20** (5), 114–122 (1984) [*Combust., Expl., Shock Waves* **20** (5), 580–587 (1984)].

3. L. A. Merzhievskii, "Simulation of the Dynamic Compression of Polycrystalline Al_2O_3 ," *Fiz. Goreniya Vzryva* **34** (6), 85–94 (1998) [*Combust., Expl., Shock Waves* **34** (6), 679–687 (1998)].
4. L. A. Merzhievskii and M. S. Voronin, "Modeling of Shock-Wave Deformation of Polymethyl Metacrylate," *Fiz. Goreniya Vzryva* **48** (2), 113–123 (2012) [*Combust., Expl., Shock Waves* **48** (2), 226–235 (2012)].
5. S. K. Godunov, V. V. Denisenko, N. S. Kozin, and N. K. Kuz'mina, "Use of Relaxation Viscoelastic Model in Calculating Uniaxial Homogeneous Strains and Refining the Interpolation Equations for Maxwellian Viscosity," *Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* **16** (5), 162–167 (1975) [*J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **16** (5), 811–814 (1975)].
6. L. A. Merzhievskii and S. A. Shamonin, "Construction of the Time Dependence of the Relaxation of Tangential Stresses on the State Parameters of a Medium," *Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* **21** (5), 170–179 (1980) [*J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **21** (5), 716–724 (1980)].
7. L. A. Merzhievskii and A. V. Paletsky, "Calculations for Diagrams of Dynamic Deformation of Metals and Alloys," *Fiz. Mezomekh.* **4** (3), 85–96 (2001).
8. V. M. Kosenkov, "Determination of Relaxation and Dislocation Characteristics of Metals on the Basis of Shock Compression Diagrams," *Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* **55** (4), 33–42 (2014) [*J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **55** (4), 578–585 (2014)].
9. S. A. Bordzilovskii, S. M. Karakhanov, L. A. Merzhievskii, and M. S. Voronin, "Temperature Measurements for Shocked Polymethylmethacrylate, Epoxy Resin, and Polytetrafluoroethylene and Their Equations of State," *J. Appl. Phys.* **120** (2016). doi: 10.1063/1.4964303.
10. G. M. Bartenev and A. G. Barteneva, *Structure and Relaxation Properties of Polymers* (Khimiya, Moscow, 1992) [in Russian].
11. C. Bauwens-Crowet, "The Compression Yield Behaviour of Polymethyl Methacrylate over a Wide Range of Temperatures and Strain-Rates," *J. Mater. Sci.* **8** (7), 968–979 (1973).
12. J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, and Y. Rémond, "A Formulation of the Cooperative Model for the Yield Stress of Amorphous Polymers," *Polymer* **46** (16), 6035–6043 (2005).
13. J. L. Jordan, J. R. Foley, and C. R. Siviour, "Mechanical Properties of Epon 826/DEA Epoxy," *Mech. Time-Depend. Mater.* **12** (3), 249–272 (2008).
14. W. R. Blumenthal, C. M. Cady, M. F. Lopez, et al., "Influence of Temperature and Strain Rate on the Compressive Behavior of PMMA and Polycarbonate Polymers," *AIP Conf. Proc.* **620** (1), 665–668 (2002).
15. J. Richeton, S. Ahzi, K. S. Vecchio, et al., "Modeling and Validation of the Large Deformation Inelastic Response of Amorphous Polymers over a Wide Range of Temperatures and Strain Rates," *Int. J. Solids Struct.* **44** (24), 7938–7954 (2007).
16. A. D. Mulliken and M. C. Boyce, "Mechanics of the Rate-Dependent Elastic-Plastic Deformation of Glassy Polymers from Low to High Strain Rates," *Int. J. Solids Struct.* **43** (5), 1331–1356 (2006).
17. V. A. Bershtein, V. M. Yegorov, and Yu. A. Yemel'yanov, "Relations Between the Main Relaxation Transitions in Polymers and the Length of Segments and the Character and Degree of Cooperation in Molecular Motion in the Vicinity of T_g ," *Vysokomol. Soyed.* **27** (11), 2451–2457 (1985) [*Polymer Sci. U.S.S.R.* **27** (11), 2757–2764 (1985)].
18. V. A. Bershtein and V. M. Yegorov, "General Mechanism of the β Transition in Polymers," *Vysokomol. Soyed.* **27** (11), 2440–2451 (1985) [*Polymer Sci. U.S.S.R.* **27** (11), 2743–2757 (1985)].
19. P. J. Rae and D. M. Dattelbaum, "The Properties of Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in Compression," *Polymer* **45** (22), 7615–7625 (2004).
20. J. L. Jordan, C. R. Siviour, J. R. Foley, and E. N. Brown, "Compressive Properties of Extruded Polytetrafluoroethylene," *Polymer* **48** (14), 4184–4195 (2007).
21. S. F. Lau and B. Wunderlich, "Calculation of the Heat Capacity of Linear Macromolecules from Theta-Temperatures and Group Vibrations," *J. Therm. Anal.* **28** (1), 59–85 (1983).
22. B. E. Clements, "Low-Pressure Equation of State of Polymers," *AIP Conf. Proc.* **845** (1), 57–60 (2006).
23. E. N. Brown, D. M. Dattelbaum, D. W. Brown, et al., "A New Strain Path to Inducing Phase Transitions in Semi-Crystalline Polymers," *Polymer* **48** (9), 2531–2536 (2007).
24. G. V. Kozlov and D. S. Sanditov, *Anharmonic Effects and Physicomechanical Properties of Polymers* (Nauka, Novosibirsk, 1994) [in Russian].
25. W. Chen and B. Zhou, "Constitutive Behavior of Epon 828/T-403 at Various Strain Rates," *Mech. Time-Depend. Mater.* **2** (2), 103–111 (1998).