

УДК 629.5
К 75

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УСКОРЕННОГО ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ИЛЛЮМИНАТОРОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

В. Ю. Кочанов, науч. сотр.

Национальный университет кораблестроения, г. Николаев

Аннотация. Приведено теоретическое обоснование возможности прогнозирования долговечности по методике ускоренного теплового старения, а также результаты испытаний для материала светопрозрачных элементов глубоководных иллюминаторов.

Ключевые слова: деструкция, деформативность, долговечность, ускоренное старение, прогнозирование.

Анотація. Наведено теоретичне обґрунтування можливості прогнозування довговічності за методикою прискореного теплового старіння, а також результати випробувань для матеріалу світлопрозорих елементів глибоководних ілюмінаторів.

Ключові слова: деструкція, деформативність, довговічність, прискорене старіння, прогнозування.

Abstract. Theoretical justification is given on the operation durability prediction in accord with the accelerated thermal senescence methodology and the tests results for material of underwater illuminators' translucent elements are shown. of translucent elements deep-water illuminators by speed-up thermal senescence method and tests results in the article is presented.

Keywords: destruction, deformation, durability, accelerated senescence, prediction.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Определяющим фактором при проектировании глубоководных иллюминаторов является обеспечение прочности светопрозрачных элементов при действии длительных и циклических нагрузок. Если в качестве материала светопрозрачного элемента выбрано органическое стекло, необходимо учитывать ряд определенных факторов. Механические характеристики органического стекла, как и большинства полимеров, значительно изменяются с течением времени под действием ат-

мосферы, влаги и ультрафиолетового излучения. Их влияние распространяется прежде всего на поверхностные слои материала, что вызывает уменьшение молекулярной массы полимера, снижение ударной вязкости и предельной деформативности при растяжении. Однако использование соответствующих защитных пленок позволяет практически полностью исключить влияние перечисленных внешних воздействий.

В то же время влияние температуры распространяется на весь объем материала и приводит к его «теплого-

му старению», что обязательно нужно учитывать при проектировании иллюминаторов.

Поскольку процесс тепловой деструкции полимеров достаточно длителен, при прогнозировании изменения свойств органического стекла предпочтение отдается ускоренным методам старения образцов материала с последующим испытанием при простых видах нагружения.

Следует отметить, что результаты испытаний образцов можно использовать для оценки долговечности светопрозрачного элемента, поскольку он при эксплуатации находится в условиях объемного напряженного состояния, более «мягкого», чем линейное, то есть при этом делается ошибка в безопасную сторону. Таким образом, проблема прогнозирования срока эксплуатации глубоководных иллюминаторов методом ускоренного теплового старения достаточно актуальна.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Исследования [4–7] по старению акрилового стекла, используемого для изготовления сферических корпусов подводных аппаратов, показали, что после десятилетней эксплуатации прочность и деформативность поверхностных слоев материала снижается на 30–50%. Однако столь длительные испытания не эффективны, так как являются крайне дорогостоящими, информация о них запаздывает, и материал успевает устареть «морально». В работах [2, 3] доказана возможность прогнозирования свойств полимерных материалов по методике ускоренного теплового старения, однако применительно к органическому стеклу такие исследования до настоящего времени не выполнялись.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ — исследование изменения физико-механических характеристик материала светопрозрачных элементов иллюминаторов при термодеструкции.

ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА

Процесс теплового старения полимерных материалов можно отождествить в первом приближении с процессом термоокислительной деструкции, протекающей с постоянной при данной температуре скоростью. Для этого процесса характерно изменение концентрации одного реагирующего вещества или активных радикалов одного вида. При условии постоянства объема, в котором протекает реакция, скорость ее V может быть представлена отрицательной производной от концентрации C . Появление новых связей и свободных радикалов может быть установлено количественно методами физико-химического анализа (инфракрасной спектроскопией в первую очередь). Более точным является контроль степени набухания полимера по мере его старения, поскольку набухание прямо связано с количеством свободных функциональных групп [8]. Константа скорости реакции может быть определена зависимостью [9]

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции, c^{-1} ; c_0 — количество свободных радикалов в начале процесса (при $t = 0$); c — количество свободных радикалов в конце процесса.

Для практической реализации уравнения (1) удобно принять, что изменение механических свойств полимера пропорционально изменению в них количества функциональных групп, то есть

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\epsilon_0}{\epsilon},$$

где ϵ_0 — начальная предельная деформативность; ϵ — предельная деформативность после старения за время t .

В то же время константа скорости реакции может быть определена по зависимости [1]

$$k = a \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где E — энергия активации или средняя избыточная энергия молекул, вступающих в элементарный акт реакции, Дж/моль; T — абсолютная температура, К; R — физическая константа; a — предэкспоненциальный или частотный фактор, примерно соответствующий частоте колебаний молекул в тепловом процессе, с⁻¹.

Энергия активации зависит от температуры, поэтому для уменьшения погрешности определения E интервал между T_1 и T_2 должен быть не слишком большой. При значительном интервале необходимо учитывать зависимость энергии активации от температуры.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\exp\left(-\frac{E_0 - \alpha T_2}{RT_2}\right)}{\exp\left(-\frac{E_0 - \alpha T_1}{RT_1}\right)} = \exp\left(\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right),$$

или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Окончательно имеем

$$\ln t_1 = \ln t_2 + \frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \quad (4)$$

Условие (4) по существу представляет формулу экстраполяционного прогноза долговечности по данным ускоренного теплового старения. При этом имеется в виду, что за время t_2 ускоренного теплового старения при температуре T_2 деформативность меняется на определенную заданную величину. Таким образом, прогнозируемая долговечность t_1 — это время, в течение которого деформативность изменяется на ту же величину при температуре T_1 старения в нормальных условиях. Эта величина принимается за критерий долговечности и определяется, как правило, эксплуатационными соображениями. Если при

При тепловом расширении стеклообразных полимеров изменяется активационный объем, что приводит к уменьшению энергии активации:

$$E = E_0 - \alpha T, \quad (3)$$

где α — коэффициент, определяемый экспериментально; E_0 — нулевая энергия активации.

Записав выражение (1) для двух разных температур T_1 и T_2 (при этом изменение концентрации одинаково в обоих случаях) и взяв их отношение, получим

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}.$$

Выполнив ту же операцию для (3) с учетом (4), имеем

эксплуатации температура изменяется (например, по годовому циклу), определяют эквивалентную температуру. Для этого может быть использовано уравнение теплопроводности с учетом поглощения тепла от радиации [2], которое может быть численно решено по методике, приведенной в [3].

Целью испытаний в режиме ускоренного теплового старения является исследование изменения механических характеристик материала с последующим переносом полученных результатов на натуральный объект — глубоководный иллюминатор и прогноз срока эксплуатации последнего. Испытания проводились на образцах цилиндрической формы с галтелями на концах, которые изготавливались на токарном станке с последующей полировкой поверхности рабочей части. Образцы, имеющие поверхностные трещины, раковины, воздушные и шлаковые включения, браковались и к испытаниям не предлагались.

Таблиця 1. Средние значения предельных деформаций $\bar{\epsilon}_{пр}$

| Срок выдержки t , ч | Температура старения T , °C | | |
|-----------------------|-------------------------------|------|------|
| | 40 | 70 | 100 |
| 48 | 5,83 | 4,63 | 3,75 |
| 120 | 4,80 | 4,63 | 3,38 |
| 240 | 4,73 | 4,25 | 2,95 |
| 480 | 4,80 | 2,70 | 3,08 |
| 720 | 4,38 | 2,55 | 2,73 |

Статические испытания на растяжение проводились на прессе FP-10/1, создающем разрывное усилие 10 кН и позволяющем записывать диаграмму деформирования образцов.

Предварительно осуществлялась тарировка прессы со стальным образцом, аналогичным по форме испытываемым.

Закрепление образца в захватах прессы обеспечивалось при помощи специального устройства. Испытания образцов из оргстекла СТ-1 проводились в закрытом помещении при температуре воздуха $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(60 \pm 10)\%$. Скорость перемещения активного захвата составляла 1 мм/мин, масштаб записи удлинения образца на диаграмме деформирования 10:1.

Сущность метода ускоренного теплового старения заключается в выдержке образцов термопластичного материала при повышенной температуре за определенный промежуток времени с последующим испытанием образцов.

Тепловое старение образцов осуществлялось при трех уровнях температуры: 40; 70 и 100 °C. Длительность выдержки образцов при каждой температуре составляла 2; 5; 10; 20; 30 суток. Таким образом, получилось 15 групп образцов, прошедших различную температурно-временную обработку. Количество образцов в каждой группе равнялось 4. Температурная обработка образцов при $T = 40$ и 70°C производилась в термостате TV-51, а при $T = 100^\circ\text{C}$ в термостате LP-305. При каждой температуре в термостат закладывалось 20 образцов. В последующем, в указанные периоды

времени, из термостата извлекалось по 4 образца. Отклонение температуры от заданного значения за весь период выдержки в термостате не превышало $\pm 1^\circ\text{C}$. Образцы, прошедшие температурно-временную обработку, испытывались в течение одних суток после извлечения из термостата.

По диаграмме деформирования определялось значение предельной деформации для каждого образца. В результате статистической обработки получены средние значения предельных деформаций $\bar{\epsilon}_{пр} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \epsilon_{пр_i}$ для каждого температурно-временного режима, которые сведены в таблицу 1.

Полученные значения предельных деформаций служат основой для построения кривых длительного старения в координатах $\epsilon_{пр} - \ln t$, где t — время старения, ч (рис. 1).

Если известна минимально допустимая при эксплуатации величина предельной деформации $\epsilon_{экспл}$, то по рис. 1 можно определить время эксплуатации материала для каждой из температур T_1 , T_2 и T_3 ускоренного старения. Для этого на графике проводится горизонтальная кривая $\epsilon_{экспл} = \text{const}$ и отмечаются координаты $\ln \tau_1$, $\ln \tau_2$, $\ln \tau_3$ точек пересечения с кривыми старения при температурах T_1 , T_2 и T_3 соответственно, согласно (4) в координатах $\ln \tau - 1/T$ кривая допустимой долговечности должна быть прямой линией (рис. 2).

Для Азово-Черноморского бассейна среднегодовую температуру эксплуатации глубоководных иллюминаторов

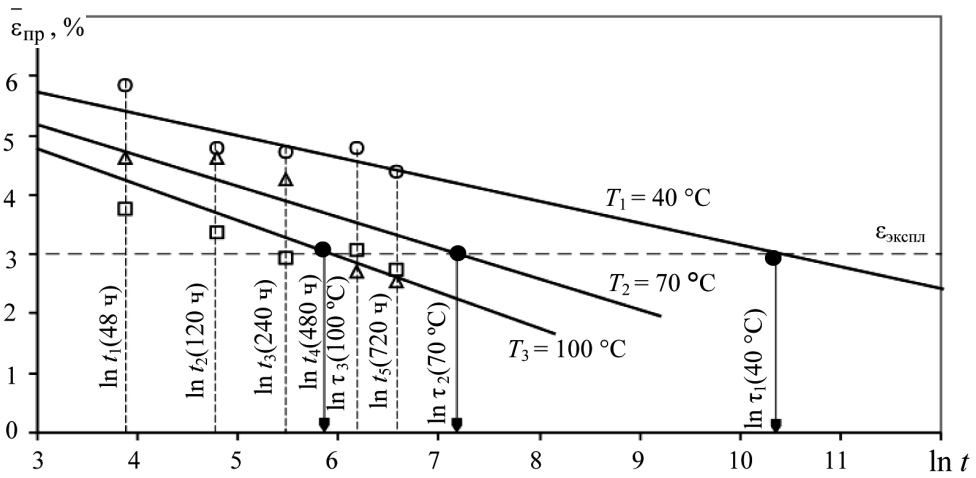


Рис. 1. Кривые ускоренного теплового старения

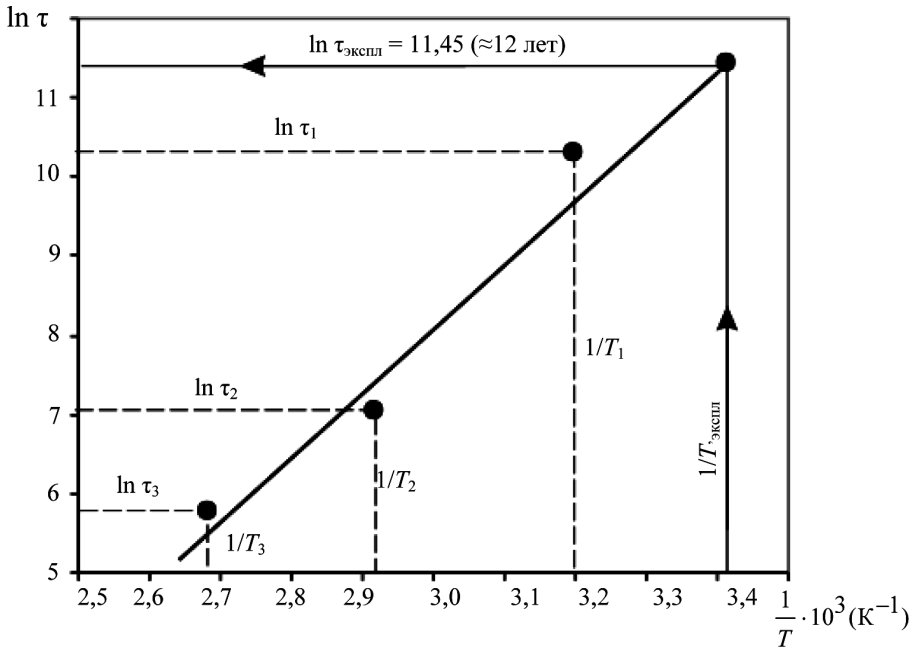


Рис. 2. Прогнозирование длительности эксплуатации материала светопрозрачного элемента глубоководного иллюминатора

можно принять $T_{\text{экспл}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (293 К). Построив вертикальную прямую $1/T_{\text{экспл}} = \text{const}$ до пересечения с кривой долговечности, можно определить допустимый период эксплуатации (≈ 12 лет).

Таким образом, появляется возможность прогнозирования периода эксплуатации конструкций, выполненных

из органического стекла СТ-1, в частности светопрозрачных элементов глубоководных иллюминаторов.

ВЫВОДЫ

Результат прогнозирования длительности эксплуатации определяется в первую очередь назначением величин

допустимой предельной деформации $\epsilon_{\text{экспл}}$ и температурой эксплуатации $T_{\text{экспл}}$. Для органического стекла, как материала светопрозрачного элемента иллюминатора, было выбрано $\epsilon_{\text{экспл}} = 3\%$, что примерно соответствует значению упругой деформации. Снижение допустимого значения $\epsilon_{\text{экспл}}$ (то есть более высокие требования

к хрупкому разрушению) приведет к увеличению срока эксплуатации. Так же следует отметить, что в результате старения органическое стекло охрупчивается, поэтому более стабильные результаты следует ожидать при испытаниях материала на ударную вязкость, а не на предельную деформативность.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Бартенев, Г.М.** Физика и механика полимеров : учеб. пособие для вузов [Текст] / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев. — М. : Высш. школа, 1983. — 391 с.
- [2] **Мгеладзе, Ш.Г.** Прогнозирование прочности полимерных материалов в природных условиях по данным лабораторных испытаний [Текст] / Ш. Г. Мгеладзе, Я. С. Готоришвили. — К. : Автоматика, 1971. — № 3. — С. 16–21.
- [3] **Морозов, Ю.Л.** Оценка долговечности фенольных пенопластов методом ускоренного теплового старения [Текст] / Ю. Л. Морозов, А. С. Панин // Строительные материалы. — 1968. — № 8. — С. 43–48.
- [4] **Стэчив, Дж.** Влияние атмосферных условий длительности эксплуатации и циклического нагружения гидростатическим давлением на работоспособность сферических корпусов из акриловой пластмассы при нагружении внешним давлением [Текст] / Дж. Стэчив, Р. Долан // Конструирование и технология машиностроения. — 1982. — № 2. — С. 227–244.
- [5] **Стэчив, Дж.** Испытания гидростатическим давлением поликарбонатных вставок из акриловой пластмассы [Текст] / Дж. Стэчив, Р. Долан // Конструирование и технология машиностроения. — 1981. — № 1. — 171 с.
- [6] **Стэчив, Дж.** Сферические акриловые прочные корпуса для подводных исследований [Текст] / Дж. Стэчив // Конструирование и технология машиностроения. — 1971. — № 3. — 185 с.
- [7] **Стэчив, Дж.** Сферический корпус типа NEMO из акриловой пластмассы, рассчитанный на глубину погружения 900 м [Текст] / Дж. Стэчив // Конструирование и технология машиностроения. — 1976. — № 2. — 162 с.
- [8] **Хрулев, В.М.** Исследование старения клеевого шва древесины методом измерения набухания [Текст] / В. М. Хрулев, Г. И. Шустерзон // Труды третьей межвузовской конференции по применению пластмасс. — Казань, 1982. — С. 129–132.
- [9] **Хрулев, В.М.** Прогнозирование долговечности клеевых соединений деревянных конструкций [Текст] / В. М. Хрулев. — М. : Стройиздат, 1981. — 128 с.