

## UWZGLĘDNIENIE WPŁYWU STARZENIA W BADANIACH ZMĘCZENIOWYCH TWORZYW SZTUCZNYCH

MARIAN NOWAK (WROCLAW)

Przedstawiono koncepcję zastąpienia konwencjonalnych wykresów zmęczenia ( $\sigma_{\max}$ ,  $\log N$ ) wykresem trójparametrowym ( $Z_r$ ,  $S_r$ ,  $\tau$ ) pożyteczniejszym w projektowaniu części maszyn z kompozytów niszczonego zmęczeniowo. Istotę zagadnienia stanowi bezpośrednio uwzględnienie w badaniach i obliczeniach tworzyw sztucznych czasu starzenia (ekspozycji), jako ważnego parametru materiałowego.

### OZNACZENIA

- $A, B, B_0$  stałe,  
 $E_g$  moduł Younga na zginanie,  
 $f$  częstotliwość obciążeń,  
 $N$  żywotność próbki (PN-64/H-04325),  
 $N_G$  baza próby zmęczeniowej ( $10^7$ ),  
 $S_r$  zawartość zbrojenia (szkła),  
 $Z_{go}(N_G, \tau); Z_r$  granica zmęczenia przy próbie wahadłowego zginania w czasie  $\tau$ ,  
 $Z_\sigma$  granica zmęczenia w czasie  $\tau = \sigma$ ,  
 $Z_\infty$  trwała wytrzymałość zmęczeniowa ze względu na czas starzenia ( $\tau = \tau_\infty$ ),  
 $\sigma$  odchylenie standardowe (w jednostkach czasu),  
 $\sigma_{\max}$  maksymalne naprężenie cyklu,  
 $\sigma_z$  maksymalne naprężenie rozciągające (PN-81/C-89034),  
 $\tau$  czas starzenia (ekspozycji),  
 $\tau_u$  czas uspokojenia (czas zakończenia szybkich zmian wytrzymałości zmęczeniowej, starzenie nieustalone),  
 $\tau_\infty$  czas starzenia w pełnym cyklu badań (czas do osiągnięcia quasi-równowagi termodynamicznej kompozytu lub osnowy),  
 $\bar{\tau}$  wartość średnia rozkładu normalnego,  
 $\tau_E$  czas eksploatacji elementu konstrukcyjnego,  
 $\phi(u)$  gęstość prawdopodobieństwa rozkładu normalnego.

### 1. WSTĘP

Zbrojenie (wzmocnienie) termoplastycznych tworzyw sztucznych krótkimi, ciętymi włóknami szklanymi jest stosowane już od ponad 30 lat. Celem tego

zabiegu jest zwiększenie wytrzymałości tworzyw sztucznych przy zachowaniu wtryskowej metody wytwarzania elementów konstrukcyjnych z kompozytów. Między innymi zbrojone są następujące tworzywa: poliamid 6 (PA6) i politereftalen etylenowy (PTE; tablica 1). Własności wytrzymałościowe materia-

Tablica 1. Własności mechaniczne badanych materiałów

Oznaczenie osnowy i kompozytu	Materiał	Zawartość zbrojenia (napelniacza) [%]	$\sigma_z$ [MPa]	Zgo ( $10^7, \bar{\tau}$ ) [MPa]	Eg [MPa]
$K_0$	Tarnamid T-27	0	70	12,7	2400
$K_1$	Itamid 25	25	150	24,4	6800
$K_2$	Itamid 35	35	170	25,7	7400
$K_3$	Itamid S-2	60	160	39,6	12700
$K_0, K_0^*$	Elana 2 (PTE)	0	70	19,1	2500
$K_1^*$	Elit 25	25	120	25,9	7500
$K_1$	Elit 25u	25	130	32,4	7500
$K_2$	Elit 30EX	30	140	34,9	8300

Elit 25u — ulepszony w stosunku do Elitu 25 dodatkami stabilizatora;

Elit 30EX — zawiera, oprócz stabilizatora, także modyfikator.

łów kompozytowych (na bazie polimerów) zależą od własności fizykochemicznych osnowy, zawartości zbrojenia (napelniacza), długości i średnicy włókien szklanych, apretury, czasu ekspozycji itp. W związku z tym konwencjonalne wykresy zmęczenia nie spełniają w pełni swej roli i należy je zastąpić takimi wykresami, które uwzględniałyby efekty starzenia i zawartość zbrojenia (w sposób ciągły).

Nowy sposób podejścia do graficznego i analitycznego opracowania wyników pomiarów trwałości zmęczeniowej, z uwzględnieniem reologicznych własności osnowy i kompozytów, składa się nie z jednego etapu — jak w przypadku metali (tylko z konstrukcji wykresu zmęczenia) — lecz z trzech etapów, wynikających z naturalnej chronologii powstawania wielkości podstawowych, tj. takich jak Zgo,  $Z_r$ ,  $Z_\infty$  oraz  $\sigma_r$ ,  $\bar{\tau}$  i  $\tau_\infty$ .

Etap pierwszy (eksperymentalny) — to konstrukcja konwencjonalnych wykresów zmęczenia ( $\sigma_{max}$ ,  $\log N$ ) dla różnych czasów starzenia próbek, o określonej stałej zawartości zbrojenia.

Etap drugi (pośredni, analityczny) — konstrukcja wykresów kinetyki starzenia we współrzędnych  $Z_r$ ,  $\bar{\tau}$ .

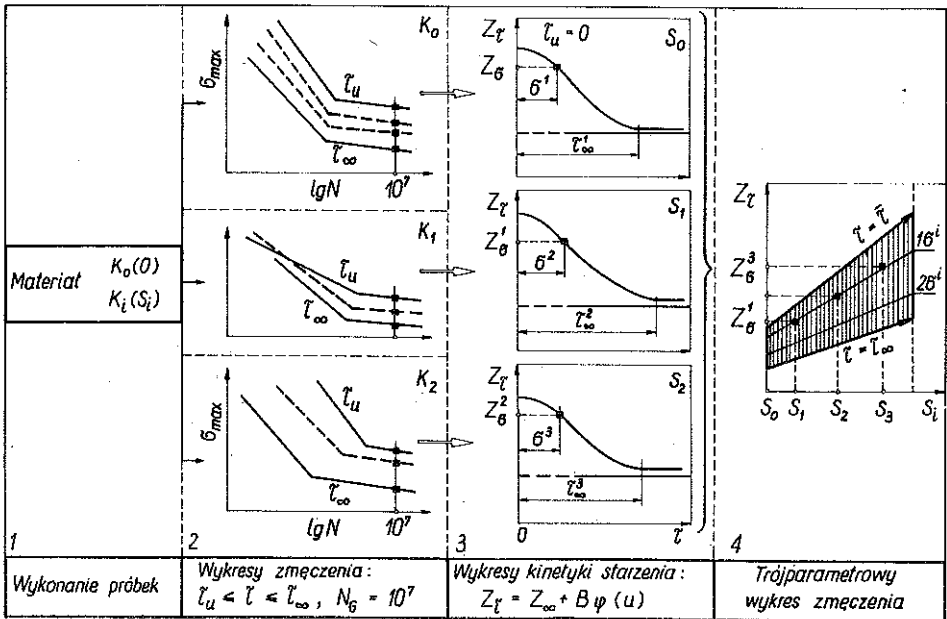
Etap trzeci (końcowy, również analityczny) — konstrukcja uniwersalnego wykresu zmęczenia we współrzędnych  $Z_r$ ,  $S_i$ ,  $\tau$ , uwzględniający stan zaawansowania procesów starzenia.

Skonstruowany w ten sposób wykres umożliwia projektowanie elementów maszyn z uwzględnieniem czasu eksploatacji (wplywu starzenia) i założonego przez konstruktora zawartości zbrojenia, albo założonej wartości granicy zmęczenia.

2. TRÓJPARAMETROWE WYKRESY ZMĘCZENIA

Uniwersalnym wykresem w projektowaniu części maszyn z materiałów kompozytowych na zmęczenie jest trójparametrowy wykres zmęczenia (nazwa autora), tj. taki wykres, który łączy trzy wielkości: granicę zmęczenia  $Z_{\sigma}$ , zawartość zbrojenia  $S_i$  i czas starzenia  $\tau$  — jako wielokrotność odchylenia standardowego  $\sigma$ .

Schemat konstrukcji trójparametrowego wykresu zmęczenia jest następujący (rys. 1).



Rys. 1. Schemat badania tworzyw zbrojonych (kompozytów) na zmęczenie

1. Wykonanie próbek do badań z osnowy  $K_0(0)$  oraz z materiałów kompozytowych  $K_i(S_i)$  o różnej zawartości zbrojenia  $S_i: K_0(0); K_1(S_1), K_2(S_2), \dots, K_n(S_n) \equiv K_i(S_i)$ . Ponieważ wartość granicy zmęczenia  $Z_{\sigma}$  jest w przybliżeniu proporcjonalna do zawartości zbrojenia (napętniacza)  $S_i$ , można więc badania ograniczyć do dwóch rodzajów kompozytów na danej bazie (a nawet jednego), czyli badać osnowę  $K_0$  oraz kompozyt  $K_1$  i  $K_2$  (lub tylko  $K_1$ ).

Tablica 2. Równania kinetyki starzenia i parametry rozkładu normalnego

Material	Równania kinetyki starzenia $Z_\tau (10^7) = Z_\infty + B\varphi(u)$		Parametry rozkładu normalnego [mies.]		$\tau_\infty$ [mies.]
	$Z_\infty$	$B$ [MPa]	$\bar{\tau}$	$\sigma$	
Tarnamid T-27	9,4	8,3750	6	50	156
Itamid 25	18,1	15,8389	0	27	81
Itamid 35	18,6	17,7531	0	22	66
Itamid S-2	28,5	27,8917	10	13	49
Elana 2 (PTE)	15,7	8,6339	10	8	34
Elit 25	19,8	15,2000	16	15	61
Elit 25u*)	26,3	15,2000	16	15	61
Elit 30EX*)	28,8	15,2000	16	15	61

\*) Równania kinetyki starzenia zbudowano metodą skróconą, opisaną w pracy [6]. Stałą  $B$  określono metodą jednokowych błędów.

2. Sporządzenie wykresów zmęczenia ( $\sigma_{\max}$ ,  $\log N$ ) dla materiałów  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  w różnym czasie starzenia  $\tau$  ( $\tau_u \leq \tau \leq \tau_\infty$ ), aż do osiągnięcia przez badane materiały stanu *quasi*-równowagi termodynamicznej ( $\tau = \tau_\infty$ ). Określenie z wykresów ( $\sigma_{\max}$ ,  $\log N$ ) granicy zmęczenia na bazie  $N_G = 10^7$  cykli dla różnych czasów starzenia:  $Z_g(10^7, \tau)$ .

3. Budowa równań (tablica 2) i wykresów kinetyki starzenia dla każdego rodzaju kompozytu  $K_1$ ,  $K_2$ . Obliczenie — na podstawie hipotezy starzenia termoplastycznych tworzyw sztucznych [1, 2]:

$$(2.1) \quad Z_\tau = Z_\infty + B\varphi(u)$$

— wartości granicy zmęczenia dla wybranych czasów ekspozycji:

$$\tau_0 = \bar{\tau}; \quad \tau_1 = \sigma, \quad \tau_2 = 2\sigma \quad \text{oraz} \quad \tau_3 = \tau_\infty.$$

Są to tzw. izochrony zewnętrzne ( $\tau_0$  i  $\tau_\infty$ ) i wewnętrzne ( $\tau_1, \tau_2$ ), czyli takie proste, które reprezentują ten sam stopień zaawansowania procesów starzenia, mierzony parametrami rozkładu normalnego ( $\bar{\tau}, \sigma$ ). Na przykład izochrona  $\tau_1 = 1\sigma$  jest miejscem geometrycznym punktów przegięcia wykresów kinetyki starzenia materiałów  $K_i(S_i)$ , izochrona zaś  $\tau_3 = \tau_\infty = \bar{\tau} + 3\sigma$  zakończeniem procesu starzenia (tablica 3).

4. Budowa wykresu trójparametrowego ( $Z_\tau, S_i, \tau$ ) (rys. 1): wykres charakteryzuje własności zmęczeniowe osnowy i kompozytów dla różnych (ciągłych), zawartości napełniacza (a nie tylko badanych przy skokowej zmianie  $S_i$ ) z uwzględnieniem czasu ekspozycji  $\tau$ . Taki rodzaj wykresu jest bardziej przydatny w obliczeniach materiałów kompozytowych na zmęczenie, niż konwencjonalny wykres zmęczenia ( $\sigma_{\max}$ ,  $\log N$ ), a to dlatego, że uwzględnia

Tablica 3. Równania izochron  $Z_t = A + B_0 S_i$ 

Material	Rodzaj izochrony	$\tau$ [mies.]	A [MPa]	$B_0$ [MPa]
Osnowa PA6 ( $K_0$ ) oraz PA6+WS ( $K_1, K_2, K_3$ )	Izochrona górna	$\bar{\tau}$	12,420	0,4400
	Izochrony wewnętrzne	$1\sigma$	10,724	0,4222
		$2\sigma$	9,735	0,3286
	Izochrona dolna	$\tau_\infty$	9,311	0,3113
Osnowa PTE ( $K_0^*$ ) oraz PTE+WS ( $K_1^*$ )	Izochrona górna	$\bar{\tau}$	19,120	0,2704
	Izochrony wewnętrzne	$1\sigma$	17,795	0,2272
		$2\sigma$	16,155	0,1792
	Izochrona dolna	$\tau_\infty$	15,710	0,1632
Osnowa PTE ( $K_0$ ) oraz PTE+WS+stabiliza- tor+modyfikator ( $K_1, K_2$ )	Izochrona górna	$\bar{\tau}$	19,147	0,5258
	Izochrony wewnętrzne	$1\sigma$	17,785	0,4890
		$2\sigma$	16,130	0,4458
	Izochrona dolna	$\tau_\infty$	15,653	0,4335

Stale A i  $B_0$  określono metodą najmniejszych kwadratów.

zmianę wytrzymałości zmęczeniowej w czasie oraz zależność  $Z_{go}$  od zawartości zbrojenia.

Rekapitulacja. Interesuje nas np. granica zmęczenia  $Z_t$  osnowy i kompozytów o dowolnej zawartości zbrojenia  $S_i$  po czasie starzenia  $\tau_0 = \bar{\tau}$  albo  $\tau_1, \tau_2$  i  $\tau_3$  jako wielokrotności odchylenia standardowego  $\sigma$ .

Celem uzyskania informacji o wyżej wymienionych własnościach rozważmy model fizyczny (ściślej model fizykochemiczny) oraz odpowiadający mu model matematyczny (terminologia wg [3]).

#### Model fizyczny (FCh)

a) Znak graficzny (rys. 1) oraz dane o obiekcie:

$$\sigma_{\max} = a - b \log N,$$

gdzie a i b oznaczają współczynniki równania regresji, określone doświadczalnie w pierwszym etapie rozwiązywania zagadnienia.

Uwaga: obiekty do badań wykonano wg patentu Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie na wzmacnianie (zbrojenie) PA6 i PTE.

b) Przyczyna sprawcza (np. klimat laboratoryjny — tlen, wilgoć, promieniowanie oraz naprężenia własne i nierównowagowy stan termodynamiczny).

Równanie kinetyki starzenia dla osnowy i kompozytów (2.1) — tablica 2, które informuje o zależności między oddziaływaniami i ich skutkiem.

#### Model matematyczny dla modelu fizycznego FCh

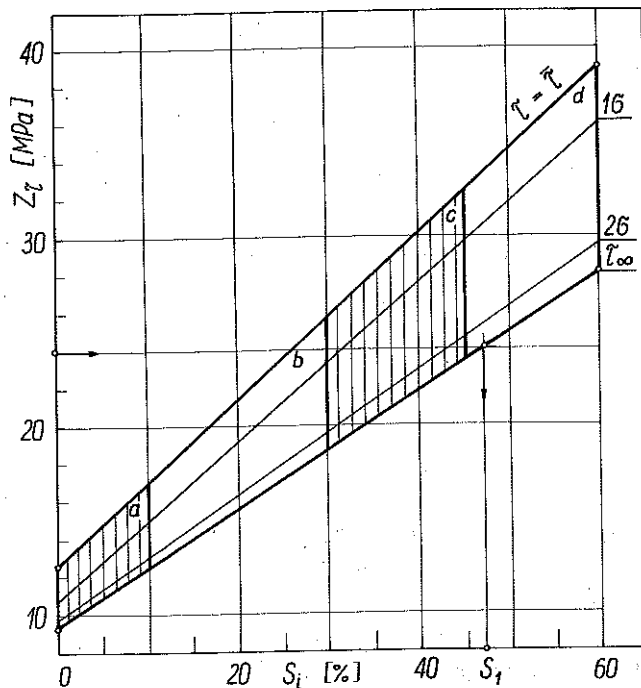
$$Z_t = A(\tau) + B_0(\tau) S_i,$$

w którym  $A$  i  $B_0$  zależą od czasu starzenia  $\tau$ :  $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \tau_3$  (tablica 3). Określenie modelu daje odpowiedź na interesujące nas pytanie.

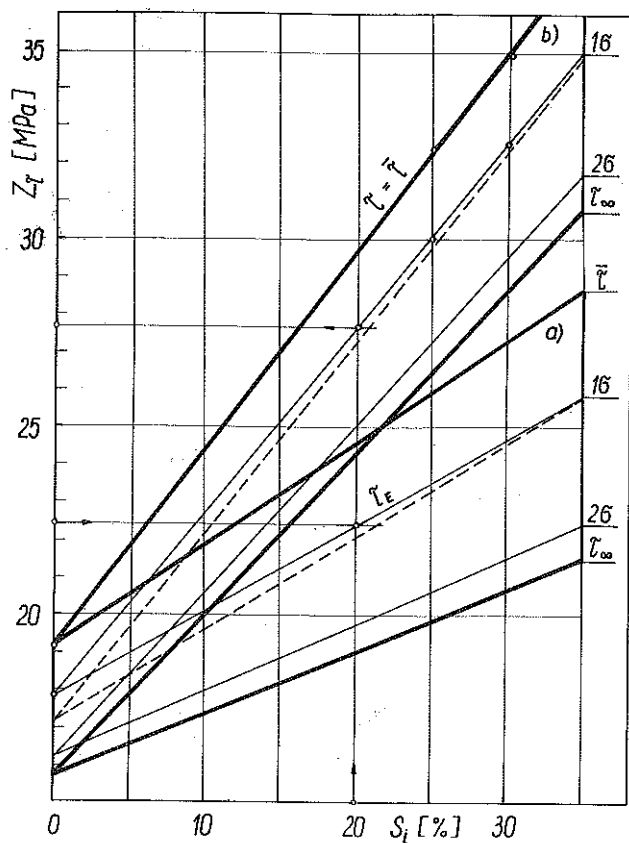
### 3. BADANIA DOŚWIADCZALNE

Zbudowano przykładowo trzy wykresy trójparametrowe: jeden dla kompozytów na bazie poliamidu 6 (rys. 2) i dwa dla kompozytów na bazie politereftalenu etylenowego (rys. 3). Podstawę obliczeń wytrzymałościowych części maszyn na zmęczenia powinien być czas eksploatacji  $\tau_E$ , a więc odpowiednia izochrona  $\tau$ . Z pozycji tej prostej (izochrony) można określić granicę zmęczenia  $Z_{go}$  mając daną wartość zbrojenia w kompozycie (rys. 2 i 3) albo odwrotnie. Sposób wykorzystania wykresów ilustrują dwa przykłady.

**PRZYKŁAD 1.** Wyznaczyć zawartość zbrojenia (napelniacza)  $S_i$  elementu konstrukcyjnego wykonanego z kompozytu na bazie PA6 o wymaganej granicy zmęczenia  $Z_{go} (10^7) = 24 \text{ MPa}$  i czasie eksploatacji  $\tau_E = 5 \text{ lat}$  (tzn. należy wybrać taki kompozyt, który po pięciu latach eksploatacji będzie



Rys. 2. Trójparametrowy wykres zmęczenia matrycy PA6 i kompozytów na jej bazie. Strefy wpływu czasu ekspozycji: a) Tarnamidu T-27; b) Itamidu 25; c) Itamidu 35; d) Itamidu S-2 — ułatwiające określenie wartości czasu eksploatacji  $\tau_E$

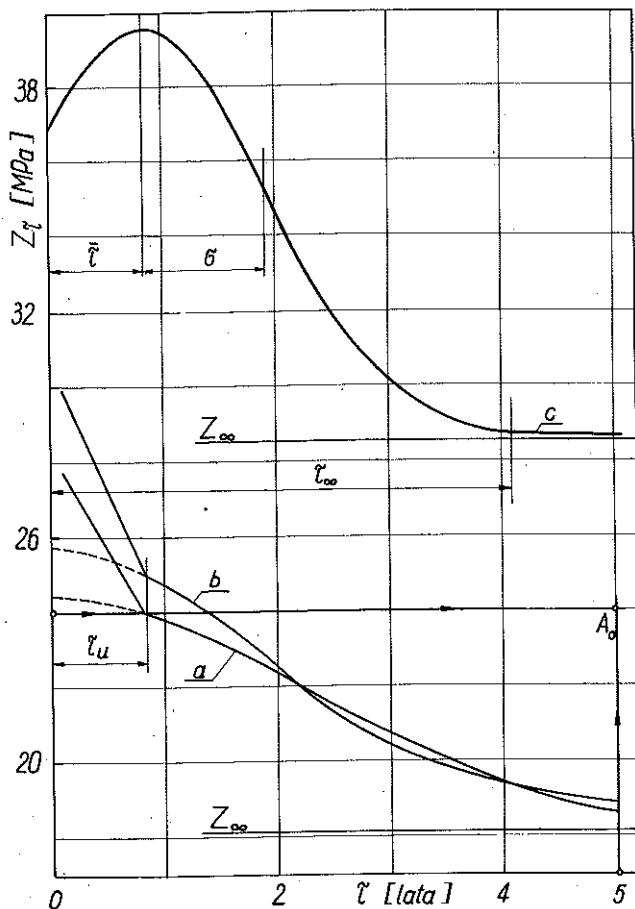


Rys. 3. Trójparametrowy wykres zmęczenia matrycy PTE i kompozytów na jej bazie: a) kompozyt niemodyfikowany (Elit 25); b) kompozyt modyfikowany (Elit 25u, Elit 30EX); linia przerywana — izochrona zerowa ( $Z_{go}$  dla  $\tau = 0$ ).

miał granicę zmęczenia nie mniejszą niż 24 MPa). Rozwiązanie tego zadania nie jest możliwe na podstawie wykresów zmęczenia lub wykresów kinetyki starzenia (rys. 4, punkt  $A_0$ ): wynika z nich tylko, że wymagań tych nie spełnia Itamid 25 oraz Itamid 35, a granica zmęczenia Itamidu S-2 jest za duża (o ponad 18%). Wystarczająco dokładnie zadanie to rozwiązuje natomiast wykres trójparametrowy (rys. 2):  $S_1 = 47 \approx 50\%$ .

**PRZYKŁAD 2.** Określić czas eksploatacji  $\tau_E$  elementu konstrukcyjnego o wymaganej granicy zmęczenia  $Z_{go} (10^7) = 22,4$  MPa, wykonanego z kompozytu na bazie PET, tj. z Elitu 20:  $\tau_E = \bar{\tau} + \sigma = 31$  miesięcy (rys. 3). Elit 20 z dodatkiem stabilizatora (rys. 3) będzie miał przy tym samym czasie ekspozycji granicę zmęczenia  $Z_{go} = 27,6$  MPa, tj. o 23% większą.

Opis granicy zmęczenia  $Z_\tau = Z_\tau(S_i, \tau)$  równaniami prostych regresji  $Z_\tau = A + B_0 S_i$  jest bardzo dokładny w przypadku Elitu modyfikowanego i nie-



Rys. 4. Wykresy kinetyki starzenia Itamidu 25 (a), Itamidu 35 (b) oraz Itamidu S-2 (c)

modyfikowanego (tablica 4), natomiast mniej dokładny w przypadku Itamidów (prawdopodobnie wskutek zależności własności sorpcyjnych osnowy i kompozytu od czasu starzenia i zawartości zbrojenia).

Tablica 4. Błąd względny aproksymacji  $\Delta$  granicy zmęczenia  $Z_t = Z_t(S_i, \tau)$  równaniami prostych regresji

Materiał	Itamidy	Elit	
		niemodyfikowany	modyfikowany
Izochrony	Błąd względny aproksymacji $\Delta$ , [%]		
$\bar{\tau}$	2,04—8,30	~0	0—0,17
$1\sigma$	2,96—11,35	~0	0—0,10
$2\sigma$	1,22—8,53	~0	0,25—0,59
$\tau_\infty$	0,95—8,66	~0	0,32—0,72



Ponieważ konstrukcja wykresu kinetyki starzenia granicy zmęczenia trwa, np. dla PA6 13 lat [2 i 4], autor opracował — na podstawie hipotezy starzenia (2.1) — skróconą i przybliżoną metodę badań tworzyw sztucznych na starzenia [5 i 6].

Zastosowanie metody skróconej zmniejsza czas ekspozycji (czas oczekiwania na próbki) od 2 do 2,5 razy, a metody przybliżonej od 3 do 4 razy. Z tego względu nie ma więc trudności w budowie trójparametrowego wykresu zmęczenia.

Przedstawione w formie równań i wykresów wyniki badań dotyczą osnowy i kompozytów produkcji krajowej o ustalonej (przez Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie) technologii wytwarzania i przetwórstwa. Zmiana granicy zmęczenia próbek wykonanych w odrębnych seriach, różniących się strukturą wewnętrzną, tzn. wymiarami zbrojenia, apreturą, średnią masą cząsteczkową makrocząsteczki osnowy itp. — ale w granicach tolerancji technologicznej, jest nie większa niż 6% [7].

Na podstawie badań pięciu dodatkowych serii kompozytów autor stwierdził (częściowe wyniki zawiera praca [5]), że parametry rozkładu normalnego ( $\bar{\tau}$ ,  $\sigma$ ) nie zmieniają się w danej grupie technologicznej (np. Itamid 25, Itamid 35, Elit 25 itp.) i wobec tego równanie (2.1) może być napisane w formie

$$Z_{\tau} = Z_{\infty} \pm \Delta Z + B\varphi(u),$$

gdzie  $\Delta Z$  oznacza różnicę wytrzymałości zmęczeniowej wynikającą z niespełnionych parametrów technologicznych i przetwórstwa, określona w próbie kontrolnej dla  $\tau = \tau_u$  (rys. 4).

#### 4. WNIOSKI

Dla kompozytów, termoplastycznych tworzyw sztucznych zbrojonych (wzmocnionych) krótkimi, ciętymi włóknami lub kulkami szklanymi (względnie innym napełniaczem) — uniwersalnym wykresem przy projektowaniu elementów maszyn jest trójparametrowy wykres zmęczenia. Z wykresu można odczytać czas eksploatacji  $\tau_E$  albo zawartość zbrojenia  $S_i$  lub granicę zmęczenia  $Z_{go}$  ( $10^7$ ).

Statystyczne opracowanie wyników pomiarów  $Z_{go}$  i ułożenie ich we współrzędnych  $Z_{\tau}$ ,  $S_i$ ,  $\tau$  dają pogląd na zmiany ilościowe i jakościowe, związane z zawartością zbrojenia szklanego i czasem ekspozycji wyrobu.

#### LITERATURA CYTOWANA W TEKŚCIE

1. M. NOWAK, *Analityczny opis starzenia poliamidu 6 niszczonego zmęczeniowo*, Mech. Teoret. Stos. 19, 3, 435-454, 1981.

2. M. NOWAK, *Prognozowanie zmian własności wytrzymałościowych tworzyw sztucznych wskutek starzenia*, Inżyn. Materiałowa, **5**, 1, 1-6, 1984.
3. K. ARCZEWSKI, Z. GORAJ, J. PIETRUCHA, *Elementy modelowania w mechanice*, Wydawnictwa Polit. Warsz., Warszawa 1983.
4. M. NOWAK, *Obliczanie i badanie na wytrzymałość zmęczeniową konstrukcyjnych tworzyw sztucznych*, Arch. Budowy Maszyn, **30**, 3-4, 187-201, 1983.
5. M. NOWAK, *Wykresy kinetyki starzenia polirereftalanu etylenowego wzmocnionego włóknem szklanym*, Arch. Nauki o Materiałach, **5**, 4, 191-200, 1984.
6. M. NOWAK, *Über die gekürzte und beschleunigte Methode der Alterungsversuche an Polyamid 6 unter dem Aspekt der Ermüdungsfestigkeit*, Plaste und Kautschuk, **28**, 9, 524-527, 1981.
7. M. NOWAK, *Doświadczalne podstawy badań zmęczeniowych tworzyw sztucznych na przykładzie poliamidów*, Inżyn. Materiałowa, **5**, 2, 48-57, 1984.

## РЕЗЮМЕ

## УЧЕТ ВЛИЯНИЯ СТРАНЕНИЯ В УСТАЛОСТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ИСКУССТВЕННЫХ ПЛАСТМАСС

Представлена концепция замены конвенциональных усталостных диаграмм ( $\sigma_{\max}$ ,  $\log N$ ) трехпараметрической диаграммой ( $Z$ ,  $S_i$ ,  $\tau$ ) более полезной в проектировании частей машин из композитов разрушаемых усталостным образом. Сущность проблемы составляет непосредственный учет в исследованиях и расчетах искусственных пластмасс времени старения (выдержки) как важного материального параметра.

## SUMMARY

## CONSIDERATION OF THE EFFECT OF AGEING IN THE FATIGUE STUDIES OF PLASTICS

The paper presents a concept of replacing the conventional fatigue diagrams ( $\sigma_{\max}$ ,  $\log N$ ) by a three-parameter diagram ( $Z$ ,  $S_i$ ,  $\tau$ ) which appears more useful in designing machine parts made from composites liable to damage by fatigue. It is essential that, during investigations and calculations of plastics, the ageing time should be taken into consideration as an important material parameter.

POLITECHNIKA WROCLAWSKA

Praca została złożona w Redakcji dnia 26 września 1984.