Dr Radun Jeremić,
kapetan I klase, dipl. inž.

Modeliranje reoloških svojstava čvrstih raketnih goriva

U radu su dati osnovni elementi teorije viskoelastičnosti sa aspekta primene na čvrstim raketnim gorivima kao polimernim materijalima. Posebno su razmotreni različiti modeli za opisivanje reoloških svojstava raketnih goriva. Na primeru kompozitnog raketnog goriva na bazi karboksi terminiranog polibutadiena analizirana je primenljivost Shaperyjevog modela i modifikovanog eksponencijalnog zakona za modeliranje relaksacionog modula.

Uvod

Za ocenu pouzdanosti funkcionisanja raketnih motora sa čvrstim gorivom u različitim uslovima eksploatacije neophodno je, pored ostalog poznavati i reološko ponašanje raketnih goriva pri različitim režimima naprezanja.

Po svom sastavu, i homogena i heterogena čvrsta raketna goriva spadaju u grupu polimernih materijala, pa njihova fizičko-mehanička svojstva u osnovi imaju viskoelastični karakter.

Razlika između viskoelastičnih i elastičnih materijala jeste u relaciji između naprezanja i deformacije. Dok se elastična analiza bazira na postojanju konstanti proporcionalnosti (Youngov modul elastičnosti) između naprezanja i deformacije, kod viskoelastičnih materijala ova relacija je daleko složenija, što je posledica razlike u strukturi. Pojava disipacije energije pri deformisanju, uzrokovana unutrašnjim trenjem, važan je faktor koji diktira ponašanje polimernih materijala pri delovanju mehaničkih opterećenja.

Postoje različiti molekularni mehanizmi disipacije energije, koji, u suštini, predstavljaju neki od relaksacionih mehanizama. Prisustvo relaksacionih procesa zahteva da se u izraze koji povezuju naprezanje i deformaciju moraju obavezno uzeti i faktori vremena i br-

zine deformacije, koji bitno utiču na reološke karakteristike polimernih materijala.

Materijal kod kojeg dolazi do disipacije celokupne energije deformacije naziva se idealnom tečnošću, čija je suprotnost idealno elastično telo kod kojeg nema disipacije energije. Polimerni materijali predstavljaju kombinaciju ove krajnosti, pa zavisno od njihovog međusobnog udela mogu poprimiti čitav spektar reoloških karakteristika, od onih bliskih tečnosti, pa do onih bliskih metalima. Njihova svojstva će, u prvom redu, zavisiti od vrste polimera i stepena polimerizacije, a mogu se, u znatnoj meri, podešavati različitim dodacima, kao što su plastifikatori, različiti punioci itd., što je vrlo važno kod čvrstih raketnih goriva.

Najlakši način da se u matematičke modele, kojima se opisuje ponašanje polimernih materijala, ukomponuju efekti vremena i brzine deformacije je analiza ponašanja analognih sistema, tzv. reoloških modela, koji se sastoje iz opruga i prigušivača, povezanih međusobno na različite načine. Povećavanjem broja elemenata u modelu može se uspešno opisati ponašanje viskoelastičnih materijala u širokom intervalu vremena, odnosno brzina deformacije. Međutim, reološkim modelima mogu se opisivati samo linearni viskoelastični materijali, kod kojih je, u bilo kom trenutku, iznos

vremenski zavisnog odgovora proporcionalan iznosu primljenog, vremenski zavisnog, ulaza. Većina čvrstih raketnih goriva ne odstupa značajno od ovog zakona, naročito u predelu nižih deformacija (1). No, bez obzira na to što je ovaj način dosta pogodan, za opisivanje ponašanja materijala za duža vremena potreban je veći broj elemenata, što jako komplikuje matematičke izraze. Kao alternativa razvijene su različite metode za aproksimaciju ponašanja u širokom vremenskom intervalu, kod kojih je, na račun preciznosti u nekom određenom vremenu, omogućena zadovoljavajuća pokrivenost široke vremenske skale, od ponašanja materijala za kratka vremena (staklasto stanje), pa do dugih vremena (viskoelastično i viskozno stanje) [1—10].

Priroda viskoelastičnog ponašanja

Klasična teorija elastičnosti bavi se proučavanjem mehaničkih svojstava idealno elastičnih tela za koja je, prema Hookeovom zakonu, naprezanje proporcionalno deformaciji, ali nezavisno od brzine deformacije. Na drugoj strani, teorija hidrodinamike bavi se proučavanjem svojstava idealno viskoznih tečnosti za koje je, prema Newtonovom zakonu, naprezanje proporcionalno brzini deformacije, ali nezavisno od iznosa deformacije. Međutim, ove kategorije su idealizovane. Realna čvrsta tela u odgovarajućim uslovima pokazuju odstupanja od Hookeovog zakona, a takođe, i realne tečnosti od Newtonovog zakona.

Postoje dva značajna tipa odstupanja. Prvo, deformacija kod čvrstih tela, ili brzina deformacije kod tečnosti, ne moraju biti proporcionalni naprezanju. Ovo odstupanje primećuje se kod čvrstih tela iznad granice elastičnosti. Drugo, naprezanje može zavisiti i od deformacije i brzine deformacije istovremeno, naročito za veće vrednosti deformacije. Ovakvo »vremensko« odstupanje očigledno odražava ponašanje koje je kombinacija svojstva čvrstih tela i teč-

nosti. Zato se ova svojstva i nazivaju viskoelastična.

Viskoelastičnost je karakteristika polimernih materijala koji pokrivaju čitav spektar svojstava, od onih koja su slična elastičnim telima, pa do onih bliskih tečnostima.

Uzroci viskoelastičnog ponašanja polimera jesu u njihovoj složenoj molekulskoj strukturi, kojom se može objasniti karakter deformacije na makronivou. Pri deformisanju tvrdih tela, kao što je npr. dijamant, atomi se pomeraju iz svojih ravnotežnih položaja u poljima delovanja sile koja su lokalnog karaktera. Poznavanjem međuatomskog potencijala mogu se izračunati elastične konstante. Kod tečnosti, pri dejstvu naprezanja, viskozno tečenje utiče na pregrupisavanje molekula. Ovde su, takođe, sila i proces pregrupisavanja molekula lokalnog karaktera, pa se na osnovu njihovog ponašanja, u principu, može izračunati viskozitet [6]. S druge strane, molekuli su kod polimera fleksibilni i zauzimaju mnogo veći volumen od stvarnog. Savijanjem ili uvijanjem oni kontinuirano menjaju svoju konformaciju proporcionalno termičkoj energiji. Za karakterizaciju različitih konfiguracija, koje mogu formirati polimerni lanci, potrebno je izvršiti (u kvalitativnom smislu) grubu analizu međusobne povezanosti strukturnih elemenata na širem nivou, zatim nešto detaljniju analizu lokalnog rasporeda, a precizno analizirati raspored osnovnih atomskih grupa i orijentaciju veza u lancu na atomskom nivou, kako je to shematski prikazano na slici 1.

Polazeći sa mikronivoa, konformacija polimernog lanca uslovno se može predstaviti počev od »petlji«, zatim »uvojaka« i na kraju »vijuga«. Pri delovanju opterećenja dolaze do izražaja relaksacioni prosci kojima materijal teži da postigne stanje termodinamske ravnoteže, pri čemu dolazi do stvaranja novih konfiguracija. Proces reorganizacije strukture na lokalnom nivou odvija se vrlo brzo, a na širem sporo. Sve

to govori o tome da postoje široke granice vremena relaksacije sa kontinuiranom raspodelom, koje obuhvataju ponašanje materijala pri dejstvu spoljnog opterećenja, odnosno postoje široki spektri vremena realizacije.

Sl. 1 Shematski prikaz opšte i lokalne konformacije fleksibilnog polimernog lanca (poliizobutilen)⁶

Svaki polimer ima karakterističnu temperaturu staklastog prelaza, ispod koje su termička kretanja glavnog polimernog lanca zamrznuta. Zato su i promene u strukturi na tom nivou jako ograničene. Međutim, još uvek postoje široke granice relaksacionih vremena, ali različitog karaktera [6].

Na osnovu ispitivanja viskoelastičnih karakteristika polimera mogu se dobiti pokazatelji o prirodi i brzinama promena u strukturi, rasporedu i interakciji makromolekula, kako na nivou osnovnih strukturnih jedinica, tako i na nivou polimernih lanaca. Studija viskoelastičnih karakteristika značajna je i sa praktičnog stanovišta u smislu mehaničkog ponašanja pri proizvodnji i eksploataciji polimernih materijala, a naročito raketnih goriva.

Relaksacioni procesi u polimernim materijalima

Relaksaciona svojstva su jedna od najvažnijih karakteristika polimera. Njihovo poznavanje neophodno je za dobijanje parametara potrebnih za proračun i prognoziranje ponašanja polimernih materijala u različitim uslovima opterećenja.

Suština bilo kog relaksacionog procesa sastoji se u uspostavljanju ravnoteže fizičko-hemijskog sistema koji je, na bilo koji način, izveden iz ravnotežnog stanja.

Brzina uspostavljanja ravnoteže povezana je sa verovatnošću prelaza sistema iz jednog stanja ravnoteže u drugo. Uzroci ovih prelaza mogu biti različiti. Tako, do kontinuiranog pregrupisanja molekulskih grupa kod tečnosti dolazi se pod uticajem termičkog kretanja. Verovatnoća ovog kretanja, W , izražava se Boltzmanovim zakonom [6]:

$$W = W_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

gde je:

W_0 — predeksponencijalni faktor;

E — energija aktivacije;

T — temperatura.

Brzina procesa pregrupisanja poznata je kao relaksaciono vreme, τ :

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

gde je τ_0 — period vibracija atoma i iznosi 10^{-13} — 10^{-14} sekundi.

Što je manja energija aktivacije i viša temperatura, to će biti kraće relaksaciono vreme.

Na temperaturama iznad temperature kristalizacije, relaksaciono vreme mikromolekulskih tečnosti je približno 10^{-10} sekundi. To je vreme života određenih molekulskih grupa. U toku ovog vremenskog intervala može doći do kidanja određenih delova molekula, a na drugoj strani stvaranja novih. Mala relaksaciona vremena uzrokuju brzo uspostavljanje ravnotežnih stanja u mikromolekulskim tečnostima.

Specifičnost polimerne strukture je u tome što ona sadrži dve vrste strukturnih elemenata, a to su polimerni lanci i strukturne jedinice koje sačinjavaju polimerni lanac. Ovi elementi znat-

no se razlikuju po veličini, a samim tim i po pokretljivosti.

Strukturne jedinice su istog reda veličine, kao i molekuli mikromolekulskih supstanci. Ako jedinice ne bi bile povezane u lanac, njihova termička pokretljivost bila bi ista kao i kod molekula mikromolekulskih tečnosti. Budući da su jedinice hemijski vezane u vrlo duge lance, njihova pokretljivost je jako ograničena, pa su i njihova relaksaciona vremena velika. Zato promena temperature polimera u viskoelastičnom stanju uzrokuje, uglavnom, reorganizaciju strukturnih jedinica, tj. promenu konformacije polimernih lanaca.

Relaksaciona vremena procenjuju se na osnovu brzine kojom se vrednosti makroskopskih svojstava, koja karakterišu stanje sistema, asimptotski približavaju ravnotežnom stanju. Ako su odstupanja od ravnotežnog stanja mala, ove vrednosti se menjaju prema zakonu:

$$Y = Y_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

gde je: Y_0 — iznos nekog parametra Y pri $t=0$;

t — vreme koje protekne od početka opterećenja,

τ — relaksaciono vreme.

Pri mehaničkim relaksacionim procesima u polimerima dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja strukturnih elemenata koji su izvedeni iz početnog stanja delovanjem spoljnog opterećenja.

Relaksacija naprezanja

Ako se ispitni uzorak polimera deformiše vrlo brzo (teorijski trenutno) do nekog iznosa deformacije koja se, zatim, drži konstantnom, naprezanje koje je potrebno za održavanje deformacije će se smanjivati sa vremenom. Ovaj proces naziva se relaksacija naprezanja i rezultat je reorganizacije strukturnih

jedinica polimera radi dostizanja ravnoteže sistema.

Naravno, za praktično postizanje određene deformacije, ϵ_0 , potrebno je određeno vreme. U trenutku deformisanja naprezanje $\sigma(t)$ će biti dosta veliko.

Zato će i odgovarajući modul elastičnosti $E(t) = \sigma(t)/\epsilon_0$ biti za nekoliko redova veličina veći od ravnotežnog modula $E(t) = \sigma_{00}/\epsilon_0$.

Sa povećavanjem temperature proces relaksacije naprezanja biće brži (izraz 2). Merenjem naprezanja može se, u svakom trenutku odrediti tzv. relaksacioni modul.

Puzanje

Svojstvo materijala da se, pri konstantnom opterećenju, deformiše sa vremenom, naziva se puzanje. Odnos deformacije, ϵ , i primenjenog naprezanja, σ , naziva se podatljivost:

$$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma} \quad (4)$$

Deformacija puzanja sastoji se od tri komponente: trenutne elastične deformacije, ϵ_0 , viskoelastične, ϵ_{ve} , i deformacije usled viskoznog tečenja, ϵ_{vis} , (slika 2).

Sl. 2 Shematski prikaz puzanja

Uklanjanjem opterećenja doći će do oporavka materijala za povratnu deformaciju ε_o i ε_{ve} , dok je ε_{vis} nepovratna deformacija.

Pojava trenutne deformacije u trenutku opterećenja rezultat je istežanja međuatomskih veza, kao i kod elastičnog materijala. Viskoelastična komponenta uzrokovana je raspletom strukturnih elemenata na nivou nadmolekulske strukture i orijentacijom u pravcu delovanja sile. Viskozno tečenje posledica je međusobnog pomeranja (proklizavanja) polimernih lanaca.

Treba istaći da se sa povećanjem temperature, kao i kod relaksacije naprezanja, brzina puzanja povećava, pod uslovom da temperatura ne uzrokuje hemijske promene ispitivanog polimera (umrežavanje ili degradacija).

Pojam linearnosti viskoelastičnih svojstava

Proučavanje relaksacionih svojstava polimera ima veliki praktični značaj sa aspekta otpornosti materijala, ne samo pri konstantnom naprezanju i de-

formaciji, već i pri proizvoljnim režimima opterećenja ili deformisanja. Pri tom treba istaći da se ovaj problem daleko lakše i pouzdanije rešava ako materijal poseduje linearna viskoelastična svojstva.

Sl. 4 Linearna viskoelastičnost: (a) i (b) — relaksacija naprezanja za dve početne deformacije; (c) — relaksacioni modul za ε_1 i ε_2 ; (d) — σ - ε izohorne

Neophodan uslov linearnosti viskoelastičnih svojstava je nezavisnost podatljivosti od naprezanja ili relaksacionog modula od deformacije (slike 3 i 4):

$$D(t) = \frac{\varepsilon_1(t)}{\sigma_1} = \frac{\varepsilon_2(t)}{\sigma_2} \quad (5)$$

$$E(t) = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1(t)} = \frac{\sigma_2}{\varepsilon_2(t)} \quad (6)$$

Kod linearnih viskoelastičnih materijala važi relacija $E(t)^{-1} = D(t)$, koja omogućuje prelaz sa puzanja na relaksaciju i obratno.

Na osnovu testova puzanja ili relaksacije mogu se, relativno lako, odrediti granice u kojima materijal poseduje linearnu viskoelastičnost. Dovoljno je odrediti nekoliko izohrona i utvrditi tačke odstupanja od linearnosti (slike 5 i 6).

Sl. 3 Linearna viskoelastičnost: (a) i (b) — puzanje za dva različita naprezanja; (c) — kriva podatljivosti σ_1 i σ_2 ; (d) — σ - ε izohrone

Sl. 5 Izohrone dobijene na osnovu testova puzanja u vremenima t_a i t_b (slika 3)

Sl. 6 Izohrone dobijene na osnovu testova relaksacije u vremenima t_a i t_b (slika 4)

Modeliranje ponašanja linearnih viskoelastičnih materijala

Za uspešnu primenu polimernih materijala u različitim konstrukcijama neophodno je poznavati njihovo ponašanje u različitim uslovima eksploatacije. To se može ostvariti na klasičan način, provođenjem velikog broja eksperimenata u uslovima koji odražavaju realne uslove u praksi. Međutim, ovakav postupak, bez obzira na to što daje najrealnije rezultate, ekonomski je neopravdan i teško se realizuje. Zato se u praksi koriste različite metode koje omogućavaju da se predviđanje ponašanja polimernih materijala u uslovima eksploatacije ostvari na osnovu rezul-

tata kratkovremenih laboratorijskih eksperimenata.

Poznate metode zasnivaju se na matematičkom ili reološkom modeliranju viskoelastičnog ponašanja polimernih materijala, kao i na odgovarajućoj analogiji (superpoziciji).

Boltzmanov princip superpozicije

U granicama linearnih viskoelastičnih svojstava može se primeniti Boltzmanov princip superpozicije koji omogućuje prognoziranje ponašanja materijala pri proizvoljnim vremenskim režimima naprezanja i deformacija [1].

Saglasno tom principu, deformacija tela u trenutku t , pri postepenom naprežanju, jednaka je sumi deformacija usled naprežanja $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_n$ pri njihovom nezavisnom dejstvu:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \frac{1}{E} \int_0^t K(t-s) \sigma(s) ds \quad (7)$$

Analogno, pri postepenoj deformaciji tela, naprežanje u trenutku t jednako je prostoj sumi naprežanja izazvanih svakom deformacijom odvojeno:

$$\sigma(t) = E \varepsilon(t) - E \int_0^t F(t-s) \varepsilon(s) ds \quad (8)$$

Funkcija $K(t-s)$ jeste funkcija uticaja naprežanja $\sigma(s)$ u trenutku vremena s na deformaciju u trenutku vremena t .

Funkcija $F(t-s)$ jeste funkcija uticaja deformacije $\varepsilon(s)$ u trenutku vremena s na naprežanje u trenutku vremena t .

Funkcije $K(t-s)$ i $F(t-s)$ određuju se na osnovu eksperimentalnih krivih puzanja i relaksacije [11].

Reološko modeliranje

Za matematičku analizu relaksacionih procesa često se koriste različiti modeli, koji se sastoje od elastičnih ele-

menata (opruga) i viskoznih elemenata (prigušivača) [4,6,7]. Reološki modeli odražavaju samo makroskopsko ponašanje materijala. Najprostiji su Maxwellov i Voigt-Kelvinov model, a nešto složeniji Burgerov i dvojni Maxwellov model, koji su kombinacija prva dva (slika 7).

Sl. 7 Reološki modeli: a) Maxwellov; b) Voigt-Kelvinov; c) Dvojni Maxwellov; d) Burgerov

Maxwellov model pogodan je za opisivanje relaksacije. U slučaju deformisanog modela, promena izduženja opruga biće kompenzirana ekvivalentnom promenom u prigušivaču, pa će rezultirajuća brzina promene biti jednaka nuli, što se može predstaviti sledećom diferencijalnom jednačinom:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \quad (9)$$

gde je:

E — modul elastičnosti opruge, a
 η — viskozitet prigušivača.

Integracijom, pri $\varepsilon = \text{const}$, dobiće se:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{E t}{\eta}} \quad (10)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (11)$$

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (12)$$

gde je:

$\tau = \eta/E$ — karakteristična veličina koja se naziva vreme relaksacije.

Za slučaj puzanja biće:

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0 \quad (14)$$

$$D(t) = D_0 + \frac{t}{\eta} \quad (15)$$

Voigt-Kelvinov model pogodan je za opisivanje puzanja. U opštem slučaju naprezanje se može predstaviti sledećom diferencijalnom jednačinom.

$$\sigma(t) = E \varepsilon(t) + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (16)$$

Rešavanjem ove jednačine pri $\sigma = \sigma_0$ dobiće se:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{E t}{\eta}} \right) \quad (17)$$

Podatljivost će biti:

$$D(t) = D_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (18)$$

gde je:

$\tau = \eta/E$ — vreme kašnjenja (retardacije).

Kod dvojnog Maxwellovog modela relaksacioni modul biće:

$$E(t) = E_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + E_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (19)$$

Konstante modela određuju se na osnovu eksperimentalnih relaksacionih krivih [8,11].

Burgerov model je kombinacija Voigt-Kelvinovog i Maxwellovog modela i pogodan je za opisivanje puzanja. Pri konstantnom naprežanju početna deformacija nastaje usled izduženja opruge sa modulom E_1 . Za njom dolazi deformacija od opruge E_2 i prigušnice

η_2 paralelno, kao i deformacija prigušnice η_1 . Ukupna deformacija biće suma deformacija sva tri dela:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t) + \varepsilon_3(t) \quad (20)$$

Odnosno,

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{\sigma_0 t}{\eta_3} \quad (21)$$

gde je:

$\tau = \eta_2/E_2$ — vreme retardacije.

Relaksaciono vreme može se odrediti na osnovu vremena koje je potrebno da vrednost $\sigma(t)/\sigma_0$ ili $E(t)/E_0$ padne na vrednost $1/e$, odnosno 0,368 (Maxwellov model).

Retardaciono vreme je vreme koje je potrebno da u Voigt-Kelvinovom, odnosno Burgerovom modelu deformacije dostigne vrednost $1 - 1/e$, ili 63,21 % od ukupno očekivanog puzanja [7,11].

Spektralna prezentacija viskoelastičnih svojstava

Opisani modeli mogu poslužiti samo za grubo opisivanje viskoelastičnih svojstava i to u uskom vremenskom intervalu. Pored toga, oni odgovaraju samo određenom tipu polimera. Tako, Maxwellov model daje sa vremenom neograničenu deformaciju, što odgovara ponašanju neumreženih polimera. Na drugoj strani, kod Voigt-Kelvinovog modela opruga diktira postizanje ravnotežne deformacije, što odgovara umreženim polimerima.

Za precizno opisivanje ponašanja u širokom vremenskom intervalu potrebno je razmatrati modele sa velikim brojem elemenata, analogno realnom stanju u polimerima, koji se sastoje od bezbroj strukturnih jedinica različitih vremena relaksacije. Jedan od takvih modela, koji je pogodan za opisivanje relaksacije, jeste Viechertov model ko-

ji se sastoji od bezbroj paralelno vezanih Maxwellovih modela i jedne opruge (slika 8) [4].

Relaksacioni modul ovog modela biće jednak sumi relaksacionih modula elemenata iz kojih je sastavljen:

$$E(t) = E_e + \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (22)$$

Izraz 22 predstavlja diskretni relaksacioni spektar.

Shapery je utvrdio da je model sa 15 do 20 elemenata dovoljno dobar za precizno opisivanje modula relaksacije raketnih goriva [4]. Takođe je razradio tzv. metodu kolokacije za jednostavno određivanje konstanti E_i i τ_i u izrazu 22.

Sl. 8 Weichertov model

Za analogno opisivanje puzanja pogodan je opšti Kelvinov model koji se sastoji od bezbroj serijsko povezanih Voigt-Kelvinovih modela i jedne opruge (slika 9).

Podatljivost ovog modela jednaka je sumi podatljivosti elemenata iz kojih se sastoji:

$$D(t) = D_g + \sum_{i=1}^n D_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad (23)$$

Izraz 23 predstavlja diskretni retardacioni spektar. Konstante D_i i τ_i određuju se na isti način kao i kod relaksacionog spektra.

U realnim polimerima raspodela vremena relaksacije je kontinuirana, pa

se relaksaciona svojstva najtačnije opisuju kontinuiranim relaksacionim i retardacionim spektrima. U tom slučaju sume u izrazima 22 i 23 zamenjuju se integralom:

$$E(t) = E_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau \quad (24)$$

$$D(t) = D_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) d \ln \tau \quad (25)$$

gde je $H(\tau)$ — funkcija distribucije relaksacionih vremena, a $L(\tau)$ — funkcija distribucije retardacionih vremena.

Sl. 9 Opšti Kelvinov model

Distribucija relaksacionih vremena $H(\tau)$ može se određivati na osnovu eksperimentalne relaksacione krive $E(t)$ derivacijom u svakoj tački [7]:

$$H(\tau) \approx \frac{-d[E(t)]}{d \ln \tau} \quad (26)$$

Analogan postupak je i pri određivanju distribucije retardacionih vremena:

$$L(\tau) \approx \frac{-d[D(t)]}{d \ln \tau} \quad (27)$$

Preciznije, ali mnogo složenije metode, dali su Ferry [6] i Tobolski [8].

Za praktične svrhe mnogo je jednostavnije pretpostaviti različite funkcionalne oblike $H(\tau)$, integrirati ih i uporediti sa eksperimentalnim rezultatima. Ako slaganje nije dobro, traži se novi oblik $H(\tau)$. Jedna od takvih funkcija je dobro poznati modifikovani eksponencijalni zakon [1]:

$$H(\tau) = C \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^n \exp \left(-\frac{\tau_0}{\tau} \right) \quad (28)$$

gde je:

$$C = \frac{E_g - E_e}{\Gamma(n)},$$

$\Gamma(n)$ — gama-funkcija.

Integriranjem izraza 28 u skladu sa izrazom 24 dobija se:

$$E(t) = E_e + \frac{E_g - E_e}{[1 + (t/\tau_0)]^n} \quad (29)$$

gde je:

E_g — modul staklastog stanja, ili tzv. kratkovremeni modul koji se dobije kada $t \rightarrow 0$;

E_e — ravnotežni modul;

τ_0 — karakteristično relaksaciono vreme, koje odgovara vrednosti modula $\sqrt{E_g E_e}$ [8];

n — nagib relaksacione krive u području prelaza staklastog u viskoelastično stanje.

Na sličan način dobija se i izraz za podatljivost:

$$D(t) = D_g + \frac{D_e - D_g}{[1 + (t/\tau_0)]^n} \quad (30)$$

Eksponent n ima istu vrednost kao i kod relaksacionog modula.

τ_0 se izabira tako da se dobije najbolje slaganje sa eksperimentalnom krivom u centru prelazne oblasti.

Treba naglasiti da se granične podatljivosti u izrazu 30, za kratka i duža vremena, mogu sa zadovoljavajućom tačnošću dobiti na osnovu graničnih vrednosti relaksacionih modula, odnosno $D_g = 1/E_g$ i $D_e = 1/E_e$.

Na slici 10, na primeru kompozitnog raketnog goriva na bazi karboksi

terminiranog polibutadiena, grafički je prikazano slaganje eksperimentalnih vrednosti relaksacionog modula sa vrednostima koje se dobijaju na osnovu izraza 22 i 29 [12]. Očigledno je da Shaperyev model daje bolje rezultate. U ovom slučaju korišten je model sa 17 elemenata. Konstante τ_i i E_i , čije su vrednosti sadržane u tabeli, izračunate su rešavanjem sistema jednačina metodom kolokacije korišćenjem računara.

Tabela 1

τ_i	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
E_i	28,4	130,9	395,1	322,8	151,7	96,7	43,1	28,7	21,4

τ_i	10^1	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	
E_i	12,9	7,54	3,79	1,70	0,87	0,51	0,43	0,01

Sl. 10 Modeliranje relaksacionog modela CTPB goriva

Zaključak

Po svojoj prirodi čvrsta raketna goriva spadaju u polimerne materijale, pa njihova fizičko-mehanička svojstva u osnovi imaju viskoelastični karakter, što znači da je faktor vremena izuzetno značajan za procenu pouzdanosti raketnih motora sa čvrstim gorivom. Da bi se mogao vršiti proračun naponskog stanja raketnih motora, neophodno je poznavati mehaničko ponašanje raketnih goriva pri različitim režimima naprezanja. Radi toga se koriste različiti ma-

tematički i reološki modeli koji su opisani u radu.

Reološka svojstva polimera najbolje se opisuju pomoću kontinuiranih relaksacionih spektara, koji se, međutim, zbog svoje složenosti, retko koriste. U slučaju raketnih goriva u tu svrhu u inženjerskoj praksi najviše se primenjuje Shaperyev model i modifikovani eksponencijalni zakon. Na primeru kompozitnog raketnog goriva na bazi karbonski terminiranog polibutadiena pokazano je da Shaperyev model daje bolje rezultate.

Literatura:

- [1] Williams M. L.: »Structural Analysis of Viscoelastic Materials«, AIAA Journal, Vol. 2 (1964)
- [2] Svob G. J., Mc Conel J. D.: »Structural Integrity of Solid Propellant Grains«, (simp. 82, Švedska)
- [3] Fitzgerald J. E., Huferd W. L.: »Handbook for The Engineering Structural Analysis of Solid Propellants«, CPIA pub. 214, (1971)
- [4] Williams M. L., Blatz P. J., Shapery R. A.: »Fundamental Studies Relating to systems Analysis of Solid Propellants«, Final Report GALCIT101, Guddenheim Aeronautical Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, (1961)
- [5] NASA: »Solid Propellant Grain Structural Integrity Analysis«, Space Vehicle Design Criteria (Chemical Propulsion), NASA-SP-83, (1973)
- [6] Ferry J. D.: »Viscoelastic Properties of Polymers«, J. Wiley and Sons, Inc., New York-London, (1961)
- [7] Nielsen L. E.: »Mechanical Properties of Polymers and Composites«, Darcel Dekker, Inc., New York, (1974)
- [8] Tobolsky A. V.: »Properties and Structure of Polymers«, J. Wiley, New York, (1960)
- [9] Barrere M., Huang N. C., Villams F. A.: »Fundamental Aspects of Solid Propellant Rockets«, The Advisory Group for Aerospace Research and Development, NATO, (1968)
- [10] Summerfield M.: »Solid Propellant Rocket Research«, Academic Press, New York-London, 1960.
- [11] Uržumcew J. S., Maksimov R. D.: »Prognostika deformativnosti materijalov«, Zinatne, Riga, 1975.
- [12] Jeremić R.: »Temperaturno-vremenska analogija u reološkoj karakterizaciji raketnih goriva«, doktorska disertacija, VVTŠ, Zagreb, 1991.