



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ

**Факултет по транспорта
Катедра „Механика“**

маг. инж. Красимир Веселинов Николов

**ВЛИЯНИЕ НА СТАРЕЕНЕТО
ВЪРХУ МЕХАНИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА
ПРОБНИ ТЕЛА ОТ ПОЛИМЕРНИ МАТЕРИАЛИ,
ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ АДТИВНО ПРОИЗВОДСТВО**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за придобиване на образователна и научна степен
"ДОКТОР"

Област: 5. Технически науки

Професионално направление: 5.1. Машинно инженерство

Научна специалност: Строителна механика и съпротивление на материалите

Научен ръководител: доц. д-р инж. Веселин Цонев

СОФИЯ, 2026 г.

Дисертационният труд е в обем от 120 страници, като включва актуалност на темата, 4 глави, основни резултати от дисертационния труд, използвана литература, списък на научните публикации по дисертацията, декларация за оригиналност и благодарности. Цитирани са общо 100 литературни източници. Работата включва общо 77 фигури и 18 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд. Основните постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в 3 броя научни статии.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „Механика“ към Факултет по транспорта на ТУ – София на редовно заседание, проведено на 18.03.2026 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 30.06.2026 г. от 13:00 часа в Конферентната зала на БИЦ на ТУ – София на открито заседание на научното жури, определено със заповед № ОЖ-5.1-33/26.03.2026 г. на Ректора на ТУ – София в състав:

1. проф. дн Иван Кралов – председател
2. доц. д-р Николай Николов – научен секретар
3. проф. д-р Георги Вуков
4. доц. дн Анастас Иванов
5. доц. д-р Владимир Котев

Рецензенти:

1. доц. д-р Николай Николов
2. доц. дн Анастас Иванов

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Факултет по транспорта на ТУ – София, блок № 9, кабинет № 9310.

Дисертантът е докторант в редовна форма на обучение към катедра „Механика“ на Факултет по транспорта. Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от научноизследователски проекти.

Автор: маг. инж. Красимир Веселинов Николов

Заглавие: Влияние на стареенето върху механичните свойства на пробни тела от полимерни материали, получени чрез адитивно производство

Тираж: 20 броя

Отпечатано в ИПК на Технически университет – София

КРАТКО ИЗЛОЖЕНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

АКТУАЛНОСТ НА ТЕМАТА

Старееенето на полимерните материали може да доведе до неочаквани проблеми, свързани с надеждността на конструкционните елементи. Затова познаването на влиянието на старееенето върху механичните свойства е изключително важно за правилната оценка на остатъчната носимоспособност на изделията.

Аддитивното производство се развива с много бързи темпове, в резултат на което една сравнително млада технология се превръща в производствена мощност на детайли от различни материали.

Поради естеството на процеса на аддитивното производство, механичните характеристики на готовите изделия могат да бъдат различни от тези на вложения материал. Ето защо всяка фирма производител на конструкционни елементи чрез аддитивно производство трябва да провежда експериментални изследвания за установяване на реалните им механични характеристики.

Изискванията към материалите непрекъснато нарастват, което налага навлизането на нови материали, за които ускореното старееене често е единствената опция за тестване в приемлива времева рамка. Това определя актуалността на изследване на влиянието на старееенето върху механичните им характеристики.

Разработването на стендове за изпитване на старееене и методики за определяне и оценка на механичните характеристики на изпитваните материали е актуална задача, изискваща значителна предварителна научноизследователска дейност, съчетаваща знания от различни области – материалознание, механика, електротехника, електроника, мехатроника, компютърна техника и технологии.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

1. Механични свойства на пробни тела от полимерни материали, получени чрез аддитивно производство

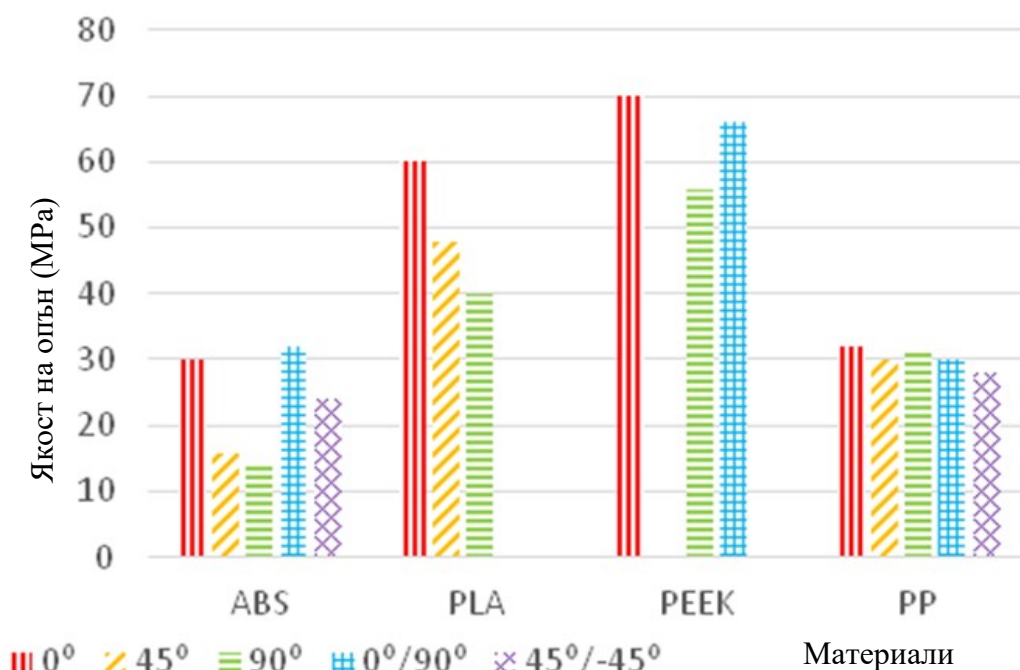
1.1. Въведение

Аддитивното производство (АП) е метод, обобщаващ множество технологии, суровини и методики към единен принцип на изграждане на триизмерен обект от подходяща суровина чрез постепенното ѝ полагане и/или активиране до достигане на крайните желани обем и форма.

Разнообразието от суровини и процеси в АП ефективно превръща всяка комбинация в отделна технология. През 2017 г. с най-широко приложение (между 51% и 80%) са адитивните технологии за полимерни материали, а според доклад за състоянието на индустриалното приложение на АП за 2019 г., технологиите с най-голямо търсене и съответно предоставящи най-големи приходи за производствените предприятия, са материал-подаващите и прахово-постелните.

1.2. Материал-подаващо адитивно производство

Материал-подаващото АП е съвкупност от нискотехнологични манипулации на контролирано полагане на материал върху работна маса. Механичните свойства на вложения материал се запазват в екструдирания нишка, но цялостният детайл често придобива анизотропно поведение поради слоестата структура и растерното запълване на отделните слоеве. Средата на принтиране, скоростта на полагане на суровината, ориентацията на слоевете, размера на дюзата, стратегията на шриховане на слоевете и отстоянието между отделните шрихи, температурите на екструдиране, на работната маса и на работния обем, както и много други параметри, всички съвкупно определят геометричната прецизност и механичните и естетически качества на изграждания детайл [11, 12, 13]. На фигура 8 е представена якостта на опън на различни материали при различен ъгъл на шриховане и напречна посока на полагане спрямо натоварването.



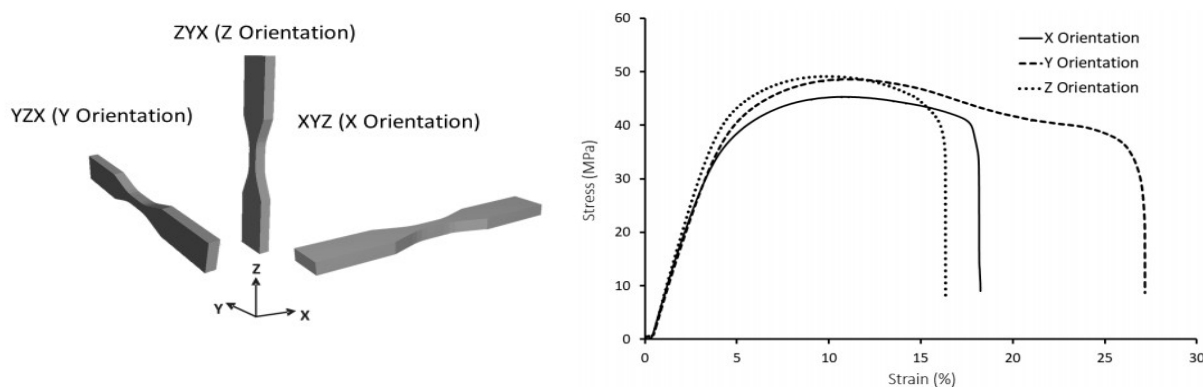
Фигура 8. Якост на опън при различен ъгъл на шриховане, за различни материали [12].

1.3. Прахово-постелно адитивно производство

Прахово-постелните технологии следват почти идентичен процес на работа, при който материал във форма на пудра бива разстлан върху работна маса и избирателно облъчен чрез енергиен източник до достигане на синтеровачна или стопилна температура за изграждане на желаното сечение в конкретния слой, след което нов слой пудра бива разстлан върху предишния и процесът се повтаря.

Пудрата е достатъчно стабилна, за да подкрепя детайлите в процеса на изграждане, което позволява производство на изключително сложни детайли, без нуждата от допълнителна обработка за премахване на подпорни структури. За спомагане на процеса и намаляване на нужното време на облъчване е типично целият работен обем на тези машини и съответно суровината в него да се поддържа при температура близка до целевата при облъчване.

Най-широко разпространените прахово-постелни технологии са избирателно лазерно синтероване (Selective Laser Sintering – *SLS*) и многоплощно сливане (Multijet Fusion – *MJF*). *MJF* е технология, при която трасирането на сечението и синтероването му са отделни дейности, извършвани една след друга. Трасиращата глава отпечатва сечението на детайла в активен агент, който позволява синтероване, а околната площ в блокиращ агент, противодействащ на процеса. Процеса на синтероване след завършеното трасиране е широкоплощен, едновременно по цялата работна площ на камерата, чрез инфрачервено лъчение. Това гарантира значително намалена анизотропия на свойствата на материала в детайла. На фигура 20 са представени криви на деформиране при опън на пробни тела от Полиамид 12 (*PA12*), получени при различна ориентация на изграждане [26].



Фигура 20. Криви на деформиране на пробни тела от *PA12* в различни ориентации, получени чрез *MJF* технология [26].

1.4. Изводи

Материал-подаващите и прахово-постелните технологии са най-близки по производителност и приемственост до утвърдените традиционни индустриални технологии.

Качествата на прахово-постелните технологии се дължат на сложни материал-манипулиращи процеси, осъществими чрез скъпа и прецизна техника, което ги отделя от бюджетните и хоби приложения на материал-подаващите технологии.

Производителността на прахово-постелните технологии е предвидима поради минимална ръчна работа и добрата съвместимост с индустриални методи за довършителна обработка на продукцията. Завършените детайли са с външен вид, съпоставим с традиционните методи.

Водещи сред полимерните прахово-постелни технологии са *SLS* и *MJF* технологиите, с водещ производствен материал *PA12*.

Благодарение на качествения контрол във всяка стъпка от производствения процес при *MJF* технологията, механичните свойства на материала в пробното тяло са по-близки до изотропни. Якостните характеристики се доближават до същите на пробни тела, получени чрез традиционно производство.

MJF технологията е най-екологично съобразната технология с минимален отпечатък върху околната среда.

2. Влияние на стареенето върху механичните свойства на пробни тела от полимерни материали

2.1. Въведение

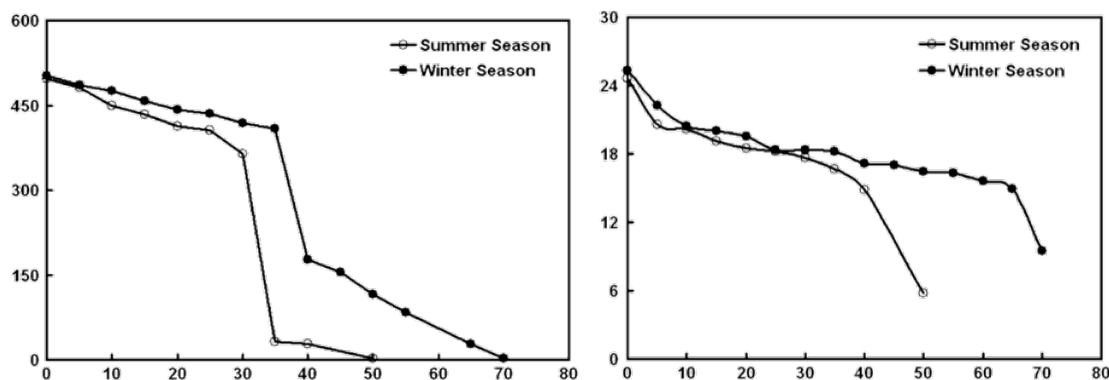
Изследването на естественото стареене е най-надеждният подход за определяне на експлоатационния живот на едно изделие. Експозицията на терен обаче изисква дълго време, за да се съберат значими данни и след това да се направят заключения.

Привлекателна алтернатива представляват процедурите за ускорено стареене. Изборът на ускоряващите фактори играе решаваща роля в резултатите от ускорените методи за стареене. Тези ускоряващи фактори трябва да създадат механизъм на деградация, възможно най-близък до този при естествено стареене и в същото време да осигурят намалено време за изследване. Очевидно тези две изисквания са в конфликт.

2.2. Естествено стареене

За естествен процес на стареене на полимерите приемаме, когато те са изложени на естествени атмосферни условия на открито, като е важно да се отбележи, че полимерите стареят дори при складови условия.

В статия [41] се разглежда краткосрочно естествено стареене на листов полипропилен (*PP*) с дебелина 0,05 mm, изложен на външни условия за около 2 месеца през летен тропичен сезон и около 2,5 месеца през зимен тропичен сезон, като на всеки 5 дни са сваляни по 2 проби от всяка група за събиране на данни. Получените резултати са представени на фигура 21.



Фигура 21. Относителна деформация (% , ляво) и якост на опън (MPa, дясно) на *PP* при различна продължителност на експозиция (дни) [41].

Gallo и екип са изследвали естественото стареене на пробни тела от листов полипропилен с различна дебелина [42, 43, 44]. Авторите заключават, че химическата деградация се случва главно близо до повърхността на материала. Следователно влиянието на стареенето върху механичните свойства на по-тънките *PP* пробни тела ще е по-голямо, отколкото при по-дебелите.

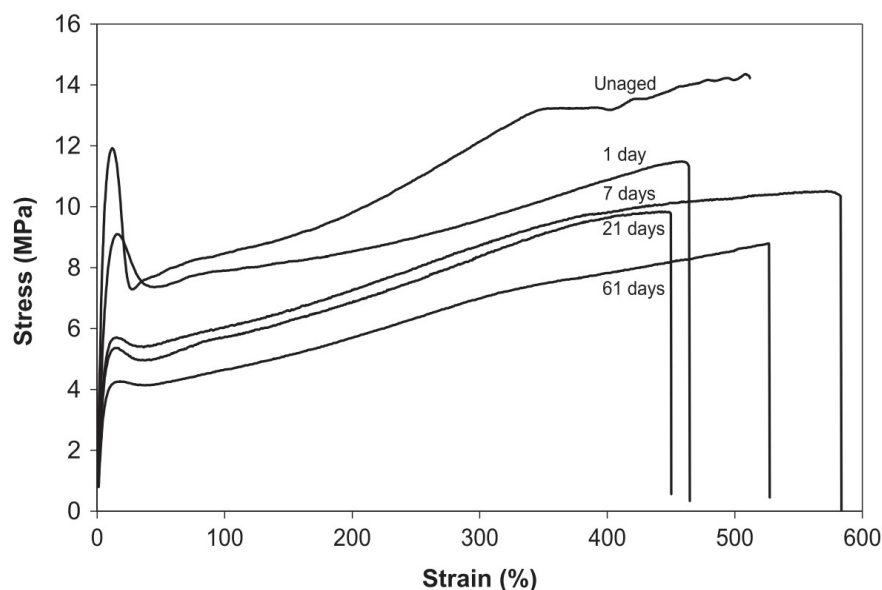
2.3. Ускорено стареене

Ускорен процес на стареене наблюдаваме, когато условията на експониране са значително по-агресивни от естествените, или естествените цикли на тъмнина-светлина, студ-топлина, суша-влага биват зачестени, или и двете заедно [40].

Статия [51] изследва био-полиамидни фолиеви пластини, подложени на ускорено стареене чрез *UV* лъчение в диапазон на дължина на вълната 295-365 nm. Пробните тела са подложени на редуващи се цикли:

- температура 60°C, влажност 50-70% и *UV* лъчение в продължение на 6 часа;
- температура 60°C, влажност 100% и изключени *UV* лампи в продължение на 6 часа.

Пробните тела са експонирани за различни периоди от време, след което са изпитани на опън. Преди изпитването на опън, пробните тела са кондиционирани при стайна температура най-малко 1 ден. От получените резултати (фигура 26) се вижда, че границата на провлачане намалява с увеличаване на периода на стареене.



Фигура 26. Криви на деформиране на био-полиамидни фолиеви пластини, подложени на ускорено стареене чрез *UV* лъчение [51].

2.4. Връзка между естествено и ускорено стареене

В изследване [28], поведението на открито на *iPP* е сравнено с поведението на същия полимер, подложен на ускорено стареене. Експериментите на открито са проведени в продължение на две години и шест месеца на различни места в Китай. Ускореното стареене е извършено по ISO 4892-2 [35], с помощта на ксенонова лампа. Предложено е подобро уравнение на Arrhenius за връзка между естественото и ускорено стареене. В зависимост от местата на излагане на открито е установено, че коефициентът на ускорено стареене k варира от 8 до 30.

В статия [55] се съпоставят резултати от естествено и ускорено стареене на полиетилен терефталат (*PET*). Излагането на естествени условия е извършено в Лондон. Ускореното стареене е извършено съгласно ISO 4892-3 в *QUV* камера, оборудвана с флуоресцентна лампа. Изследваните свойства са якост на удар и повърхностни характеристики (цвет и гланц). Не е открита връзка между естественото и ускорено стареене за резултатите от якостта на удар.

Корелациите между изпитването на открито и ускореното изпитване са интересна, но противоречива тема от повече от век. Едни автори заявяват, че е възможно да се съпоставят получените резултати, други се колебаят, а трети смятат, че това е невъзможно за някои полимери [38, 40].

2.5. Изводи

Естественото стареене е бавен процес, който зависи от типа климат.

Използването на ускорени методи за стареене позволява да се създават методи и модели, с които да се прогнозира поведението на полимерните материали в естествена работна среда.

Обосновката на избор на метод за ускорено стареене се крие във възможността да се направи връзка между естествено и ускорено стареене.

Механичните характеристики на полимерните материали могат да бъдат добър параметър за установяване на връзка между естествено и ускорено стареене.

Ефектите от стареенето върху механичните свойства на полимерните материали зависят от вида на полимера, начина на производство и дебелината на пробните тела.

Постигането на задоволителна корелация между естественото и ускорено стареене все още е предизвикателна задача в инженерната практика.

Химическата деградация се случва главно близо до повърхността на материала [42, 43, 44, 56]. Друга предизвикателна задача е да се определи дълбочината на деградация на материала. Това ще позволи да се прогнозира влиянието на стареенето върху механичните свойства на конструкционни елементи с различно напречно сечение.

4. Апаратура за изпитване на стареене и на опън

4.1. Апаратура за изпитване на стареене

За експониране в естествени климатични условия може да се използва стандартен стенд, представен схематично на фигура 29 в дисертацията [57]. Стендът се поставя така, че експонираната повърхност да бъде насочена на юг и под определен ъгъл спрямо хоризонта.

Най-често използваните ускоряващи фактори при процедурите за ускорено стареене са UV лъчение, повишена температура и повишена влажност, които стимулират процесите на фото-оксидативно, термично и/или хидролитично разграждане на полимерните материали [56]. Използват се специализирани камери, които позволяват редуването на цикли, включващи различни комбинации от тези фактори. Управляват се множеството параметри, което прави тези камери сложни и с висока цена.

4.2. Апаратура за изпитване на опън

За провеждане на изпитвания на опън в съвременните лаборатории се използват изпитвателни машини със сервоуправляеми натоварващи механизми, които позволяват да се осигурява прецизно натоварване [70, 71, 72, 73]. Изискванията за прецизност прави тези машини сложни и с висока цена.

За регистриране на силата, с която се натоварва пробното тяло, най-често се използват тензометрични силомери, които преобразуват механичната деформация на еластичния им елемент в пропорционален електрически сигнал.

В катедра „Механика” при ТУ – София е налична система за изпитване на опън [78]. Тя се състои от изпитвателна машина ZD10, компютърна система и контактни екстензометри за измерване на деформации. При работа със системата е установено, че между модула задаващ движението на подвижния захват и модула управляващ електродвигателя на машината възниква комуникационна грешка. Тази грешка възниква на случаен принцип и след многократна диагностика, причината за грешката не е установена.

В катедра „Механика” е налична и друга машина за изпитване на опън, Zwick 1474 (фигура 36 в дисертацията), с неработещи управление и силомер.

4.3. Изводи

Машините за ускорено стареене, които най-добре симулират условията на естествено стареене, са машините с UV лъчение и периодично потапяне във вода.

Апаратурата за изпитване на стареене и на опън е сложна, специфична и скъпа. Закупуването на готови изделия е неизгодно. Целесъобразно е разработването на собствени машини или модернизирани на съществуващи.

5. Цел и задачи

Целта на дисертационния труд е **ДА СЕ ИЗСЛЕДВА ВЛИЯНИЕТО НА СТАРЕЕНЕТО ВЪРХУ МЕХАНИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ПРОБНИ ТЕЛА ОТ PA12, ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ M/JF ТЕХНОЛОГИЯ.**

За постигане на поставената цел са формулирани следните задачи:

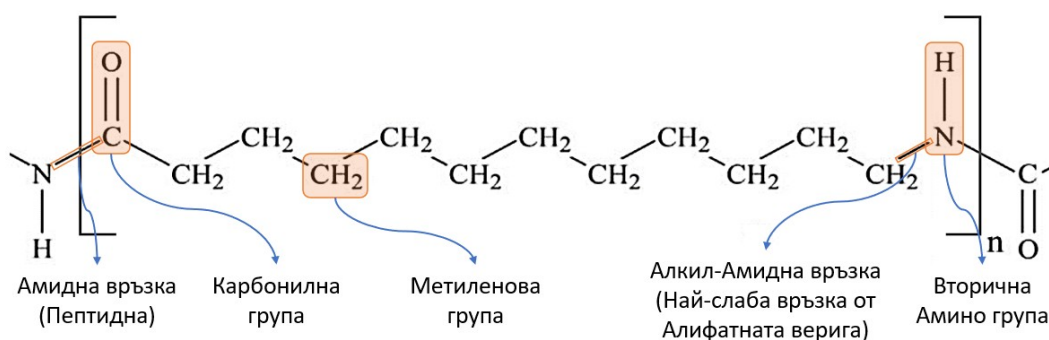
- 1) Да се проектира и изработи стойка за експониране на пробни тела в естествени климатични условия.
- 2) Да се проектира и изработи машина за ускорено стареене с UV лъчение и периодично потапяне във вода.
- 3) Да се модернизира налична система за изпитване на опън.
- 4) Да се получат групи от пробни тела с различна степен на стареене, експонирани в естествени климатични условия и в условията на ускорено стареене с UV лъчение и периодично потапяне във вода.
- 5) Да се определят механичните свойства на пробни тела, които не са подложени на стареене и на пробните тела с различна степен на стареене.
- 6) Да се сравнят и анализират получените резултати и да се предложи връзка между естественото стареене и ускореното стареене с UV лъчение и периодично потапяне във вода.
- 7) Да се предложи методика за прогнозиране на дълбочината на деградация на материала вследствие на стареенето.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ

1. Структура и свойства на PA12

Полимерната верига на PA12 представлява последователност от повтарящи се звена (мономери), включващи 11 метиленови групи, ограничени в краищата от карбонилна група и вторична amino група (фигура 37). Връзката между метиленова група и amino групата е най-слабото звено в мономера, в което веригата е най-вероятно да се разруши при термично натоварване, хидролиза, механично натоварване и др.

Амидните групи в полимерната верига могат да формират връзки с амидни групи в близо стоящи вериги. При подходящо разположение на веригите е възможно да се образуват подредени ламеларни структури (кристалинни области, наречени кристали), които са заобиколени от аморфни (неподредени) области. Концентрацията на такива кристалинни региони в аморфната структура на полимера определя неговата степен на кристалинност.



Фигура 37. Структура на PA12.

Продължителността на адитивния процес налага значително по-дълго излагане на суровината на висока температура, както и по-продължително изстиване, които заедно предразполагат към увеличаване степента на кристалинност на полимера [81, 82, 83] и променят механичните му свойства спрямо традиционното производство (таблица 2).

Таблица 2. Механични свойства на PA12.

PA12	Якост на опън, МРа	Относителна деформация на опън при разрушаване, %
Шприцван	45-52	275-325
MJF технология	48	15-20

Адитивно произведени тела чрез MJF технологията имат много по-малка относителна деформация на опън при разрушаване спрямо традиционно произведените. Тази и други разлики между адитивно и традиционно произведени тела са предпоставки за разлики в дългосрочната им устойчивост на деградация.

2. Механизъм на естественото стареене

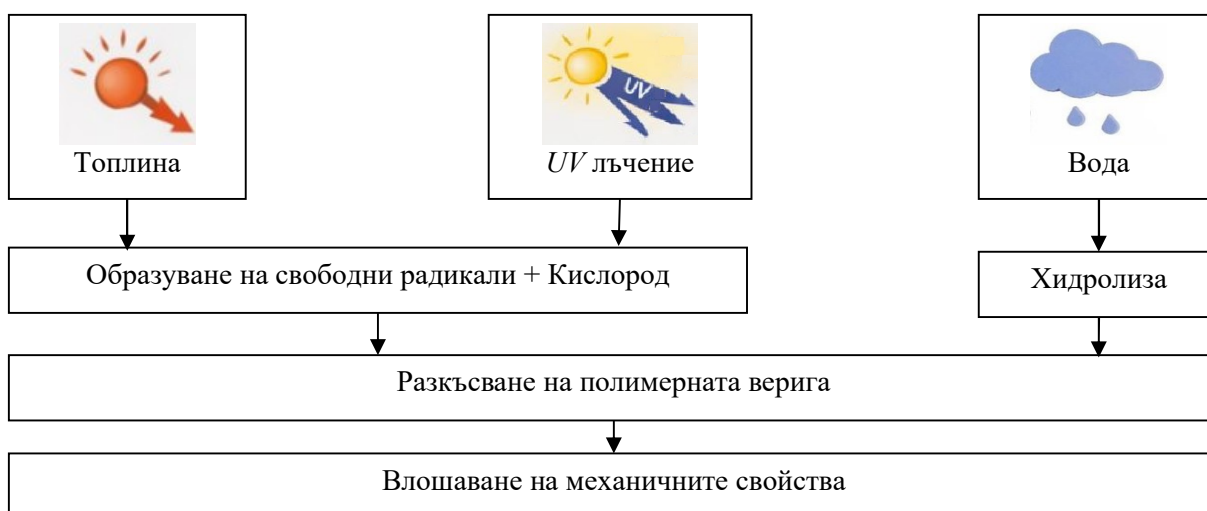
Водещ процес на стареене при полимерите е разкъсването и съответно скъсяването на полимерната верига, вследствие от разнообразие от химически

реакции. Полимерите с по-къси полимерни вериги обикновено демонстрират по-ниски якостни свойства и крехък модел на разрушаване.

Всички полимери съдържат свободни радикали вследствие процеса на полимеризация и историята си на обработка и експлоатация. Свободните радикали имат способност да разкъсват дългата верига на полимера като изтеглят различни елементи от нея, най-често кислород в процес на оксидация. Реакцията на свободни радикали с кислород създава нови свободни радикали - пероксиди и в последствие хидропероксиди, които разкъсват полимерната верига и произвеждат множество продукти, включително алдехиди и кетони.

Катализатори на оксидация и натрупване на свободни радикали могат да бъдат външни условия като повишена температура, влажност и водни пари, ултравиолетова светлина, киселинни и алкални разтвори, горива и други [32, 56].

На фигура 37 е показана схема на механизми на естествено стареене.



Фигура 37. Схема на механизми на естествено стареене [56].

Процесът на естественото стареене зависи от условията на съответния климат при експозиция на открито.

3. Видове климат

3.1. Климатична класификация на Кьопен-Гайгер

Видовете климат се класифицират в основни групи според температури и валежи, като най-разпознаваемата е класификацията на Кьопен-Гайгер, която разделя света на пет основни типа климат: Тропичен (A); Сух (B); Умерен (C); Континентален (D); Полярен (E). Системата разграничава зоните първо по осреднени температурни граници и след това по нива на влажност. Всяка зона е допълнително разбита на подзони според разпределението на температура и влажност през месеците в годината [85].

3.2. Климат в България според класификацията на Кьопен-Гайгер

Класификацията на Кьопен-Гайгер определя климата на България като преходен между умереноконтинентален и средиземноморски, с ясно изразени черноморска и планинска зони.

В Софийска област, където е проведено предвиденото изпитване на естествено стареене, климатът е класифициран като „Средиземноморски с влажно лято”, със средни температури между 0°C и 22°C и с поне 4 месеца над 10°C, както и сравнително постоянна влажност между сезоните.

4. UV лъчение

4.1. Естествена ултравиолетова светлина

Ултравиолетовата светлина е електромагнитна радиация с дължина на вълната между 10 и 400 nm, по-къса от видимата светлина и невидима за човешкото око, но със значително влияние върху живота и условията на планетата. Основен източник на UV светлина е Слънцето, но голяма част от спектъра, който излъчва се филтрира от озоновия слой и атмосферата преди да достигне земната повърхност. При животни и хора, ултравиолетовата светлина може да предизвика изгаряния на кожата, докато при полимери предизвиква натрупване на свободни радикали, спомагащи процесите на стареене.

4.2. Изкуствени източници на ултравиолетова светлина

В лабораторни условия се използват изкуствени източници на UV светлина – газоразрядни (ксенонови дъгови лампи, метал-халидни, други), флуоресцентни лампи, въглеродни дъгови и други. Всеки източник на светлина покрива различен спектър на лъчение и разпределение на мощностите, като изкуствените източници на светлина се различават от Слънцето. С цел уеднаквяване на спектъра на излъчване на изкуствените източници с този на Слънцето могат да се използват филтри, които да намалят прекомерно интензивните лъчения в съответните дължини на вълната.

5. Пластмаси. Методи за експониране с лабораторни източници на светлина. Общи указания и изисквания [34]

Разположението на пробните тела и източниците на светлина в камерата трябва да е такова, че поне 70% от облъчването да достига до всички пробни тела. При над 90% облъчване на всички пробни тела размяна не е необходима, но въпреки това се препоръчва за постигане на максимално равномерно облъчване.

Повърхностната температура на пробните тела зависи от количеството абсорбирана радиация, емисионната способност на пробното тяло, степента на топлопроводност между пробното тяло и захватите и от конвекцията между пробното тяло и въздуха в камерата.

Вместо измерване на температурата на всяко пробно тяло, стандартът позволява за измерване и контрол на температурата в камерата да се използва сензор с черна повърхност, монтиран така в равнината на пробните тела и с ориентация като тяхната, за да получава същото облъчване като тях.

Формата, размерите и броят на пробните тела се определят от стандарта, по който ще бъдат изпитани след процедурите по ISO 4892. Когато методът на изпитване не уточнява броя на пробните тела, се препоръчва за всеки период

на експониране в камерата за ускорено стареене да се подготвят минимум по три пробни тела от всеки материал.

Когато се правят изпитвания за определяне на механичните свойства на експонираните пробни тела, те трябва да бъдат подходящо кондиционирани.

6. Пластмаси. Методи за експониране с лабораторни източници на светлина. Източници с ксенонова дъга [35]

Източникът на светлина е една или повече ксенонови лампи, които излъчват радиация под 270 nm в ултравиолетовия през видимия спектър и в инфрачервения спектър.

За да се симулира дневна светлина, трябва да се използват филтри за осветяване през стъкло за отстраняване на ултравиолетовото лъчение на вълните с дължини по-къси от 310 nm. В допълнение могат да се използват и филтри за дневна светлина за премахване на инфрачервеното лъчение, за да се предотврати нереалистично нагриване на пробните тела, което може да причини термично разграждане, което не се наблюдава при излагане на открито.

В таблица 6 са представени цикли на експозиция с контрол на температурата чрез черно-панелен термометър и използване на филтър от прозоречно стъкло.

Таблица 6. Цикли с черно-панелен термометър и филтър от прозоречно стъкло.

Цикъл №	Продължителност на излагане	Облъчване		Черно-панелна температура °C	Температура в камерата °C	Относителна влажност %
		300-400 nm W/m ²	420 nm W/(m ² .nm)			
1	суха фаза	50±2	1,10±0,02	63±3	38±3	50±10
2	суха фаза	50±2	1,10±0,02	89±3	65±3	20±10
3	суха фаза	50±2	1,10±0,02	63±3	–	–
4	суха фаза	50±2	1,10±0,02	89±3	–	–

7. Пластмаси. Определяне на свойствата при опън [59]

7.1. Термини и определения

7.1.4. Якост на опън (σ_m) – напрежение при първия локален максимум, наблюдаван по време на изпитването на опън.

7.1.5. Напрежение на опън при $x\%$ деформация (σ_x) – напрежението, при което деформацията достига определена стойност $x\%$. То може да бъде полезно, ако върху кривата на деформиране няма точка на провлачане.

7.1.6. Напрежение на опън при разрушаване (σ_B) – напрежението, при което пробното тяло се разрушава.

7.1.8. Деформация на опън при разрушаване (ε_B) – деформация при последната записана точка от данни, преди напрежението да се намали до по-малко или равно на 10% от якостта на опън, ако разрушаването настъпва преди провлачане.

7.1.9. Деформация на опън при якост на опън (ε_m) – деформация, при която е достигната якостта на опън.

7.1.11. Модул на еластичност (E) – наклонът на началния линеен участък от кривата на деформиране в интервала на деформация $\varepsilon_1 = 0,05\%$ и $\varepsilon_2 = 0,25\%$.

7.2. Пробни тела за изпитване

Формата и размерите на пробните тела се определят съгласно съответната част на ISO 527 за изпитвания материал.

За всяка от изискваните посоки на изпитване трябва да се изпитат най-малко пет пробни тела.

7.3. Условия на изпитване

Скоростта на изпитване се регулира съгласно съответния стандарт, отнасящ се до материала. При липса на такава информация, скоростта на изпитване се съгласува между заинтересуваните страни.

8. Метали. Изпитване на опън. Метод за изпитване при температура на заобикалящата среда [60]

8.2. Термини и определения

8.2.1. Начална мерна дължина (L_0) – мерната дължина на частта от пробното тяло с постоянна площ на напречното сечение преди прилагане на силата.

8.2.2. Крайна мерна дължина (L_u) – мерната дължина на частта от пробното тяло с постоянна площ на напречното сечение след разрушаване на пробното тяло.

8.2.4. Относително удължение след разрушаване (A) – остатъчно удължение на мерната дължина след разрушаване ($L_u - L_0$), изразено в проценти от началната мерна дължина (L_0).

8.2.5. Мерна дължина по екстензометъра (L_e) – дължина от работната част на пробното тяло, която се използва за измерване на удължението чрез екстензометъра.

8.2.6. Относително удължение по екстензометъра (e) – удължение по екстензометъра, изразено в проценти от началната мерна дължина (L_e).

8.2.7. Относително общо удължение при разрушаване (A_t) – общо удължение (еластично плюс пластично удължение) по екстензометъра в момента на разрушаване, изразено в проценти от началната мерна дължина (L_e).

8.2.9. Условна граница на провлачане за зададено пластично удължение по екстензометъра (R_p) – напрежение, при което пластичното удължение по екстензометъра е равно на зададен процент от мерната дължина по екстензометъра (L_e). Към означението се добавя индекс за зададения процент на удължението, например $R_{p0,2}$.

8.2.10. Условна граница на провлачане за зададено общо удължение по екстензометъра (R_t) – напрежение, при което общото (еластично плюс пластично) удължение по екстензометъра е равно на зададен процент от мерната дължина по екстензометъра (L_e). Към означението се добавя индекс за зададения процент на удължението, например $R_{t0,5}$.

8.3. Скорост на изпитване

В еластичната област и до граница на провлачане скоростта на нарастване на напрежението трябва да бъде в границите, представени в таблица 7.

След определяне на граница на провлачане, скоростта на изпитване може да бъде увеличена до скорост на относителна деформация не по-голяма от $0,008 \text{ s}^{-1}$.

Таблица 7. Скорост на нарастване на напрежението.

Модул на еластичност на материала, МПа	Скорост на нарастване на напрежението, МПа.s ⁻¹	
	минимум	максимум
< 150 000	2	20
≥ 150 000	6	60

Ако се изисква да бъде определена само якостта на опън на материала, скоростта на относителна деформация не трябва да превишава $0,008 \text{ s}^{-1}$ в течение на изпитването.

8.4. Определяне на условната граница на провлачане за зададено пластично удължение по екстензометъра

Условната граница на провлачане за зададено пластично удължение по екстензометъра (R_p) се определя от кривата на деформиране на материала „напрежение-относително удължение по екстензометъра” чрез прекарване на линия, успоредна на линейната част на кривата и на разстояние от нея, равно на задания процент относително удължение e_p , например 0,2%. Ординатата на точката, в която тази линия пресича кривата, съответства на търсената условна граница на провлачане. Към означението се добавя индекс за задания процент на удължението, например $R_{p0,2}$.

8.5. Определяне на граница на провлачане за зададено общо удължение по екстензометъра

Условната граница на провлачане за зададено общо удължение по екстензометъра (R_t) се определя от кривата на деформиране на материала „напрежение-относително удължение по екстензометъра” чрез прекарване на линия, успоредна на ординатната ос и на разстояние от нея, равно на задания процент относително удължение e_t , например 0,5%. Ординатата на точката, в която тази линия пресича кривата, съответства на търсената условна граница на провлачане.

8.6. Определяне на относително удължение след разрушаване

Ако работната дължина е много по-голяма от началната мерна дължина (L_0), може да бъде маркирана серия застъпващи се мерни дължини.

Относителното удължение след разрушаване (A) се пресмята от следната зависимост:

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} 100, \% \quad (7)$$

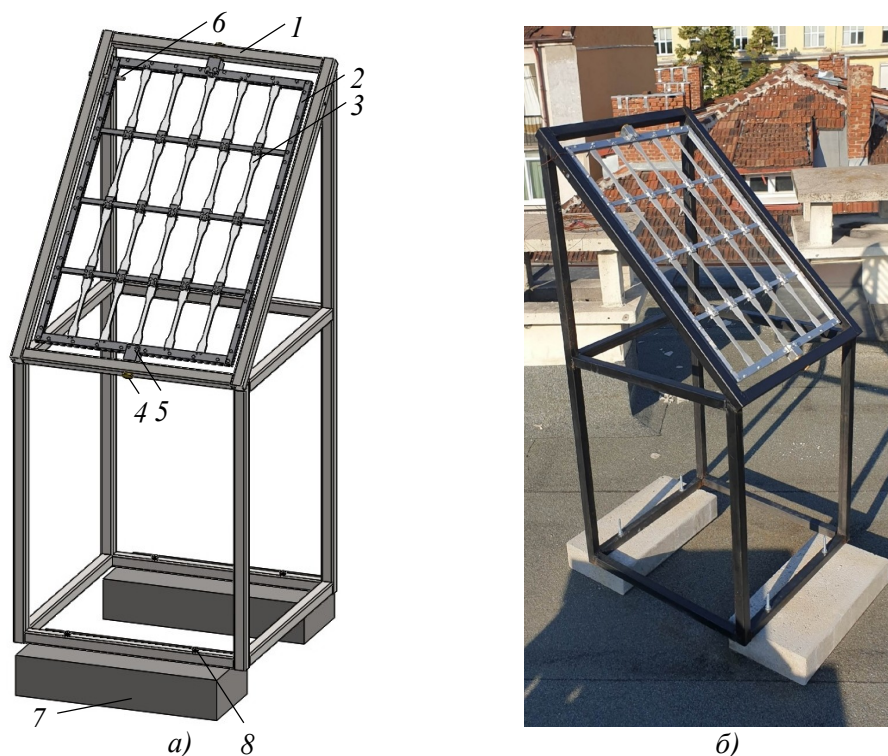
За непропорционални пробни тела към означението A трябва да се добави индекс, показващ използваната начална мерна дължина.

ГЛАВА 3. ПРОЕКТИРАНЕ, ИЗРАБОТВНЕ И МОДЕРНИЗИРАНЕ НА СРЕДСТВА ЗА ИЗПИТВАНЕ НА СТАРЕЕНЕ И НА ОПЪН

1. Проектиране и изработване на стойка за експониране на пробни тела в естествени климатични условия

1.1. Проектиране и изработване на стойката

На базата на данни специализираната литература [57], е избрана конструкцията, показана на фигура 45. Скарата (2) позволява монтирането на 20 пробни тела – 4 реда по 5 пробни тела. Скарата се монтира към рамката посредством оси 4, които лагеруват в лагерните втулки 5. Тази връзка позволява завъртане на скарата около надлъжната ѝ ос, което ще позволи равномерно стареене на повърхностите на пробните тела.



Фигура 45. Стойка за изпитване на естествено стареене:
а) 3D модел на проектираната стойка; б) Снимка на изработената стойка.

1.2. Методика за изпитване на стареене в естествени климатични условия с изработената стойка

1.2.2. Стойката за експониране на пробни тела се позиционира на подходящо място така, че експонираната повърхност да бъде насочена на юг и върху нея да не пада сянка през светлата част на денонощието и светлина от изкуствен източник през тъмната част от денонощието.

1.2.3. Монтират се пробните тела в стойката за експониране.

1.2.4. Стартира се изпитването на стареене.

Изпитването започва в началото на годишен сезон. На всеки 7 дни скарата на стойката се завърта около надлъжната ѝ ос на 180° за постигане на равномерно стареене на повърхностите на пробните тела.

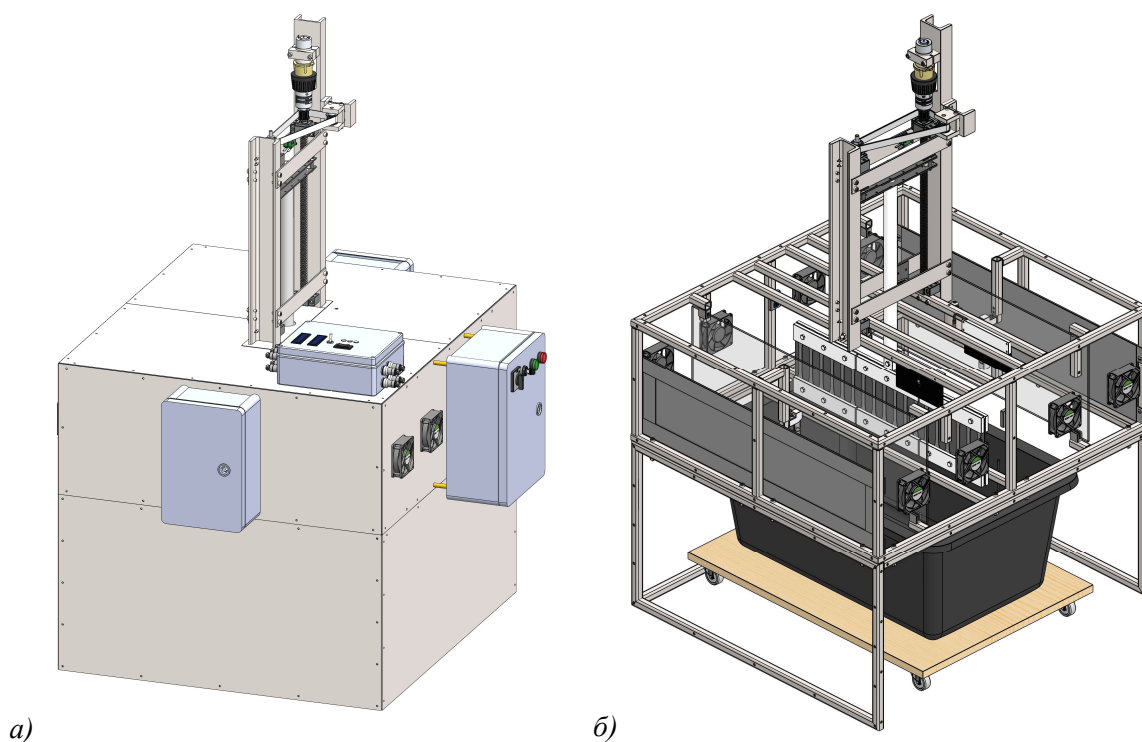
Продължителността на експониране трябва да бъде не по-малка от 1 година и не по-голяма от 5 години, ако няма други указания в програмата за изпитване и в стандартите за материала. Междинните изпитвания на пробните тела се правят за всеки сезон, а другите – не по-рядко от 1 път в годината.

Пробните тела от последното изпитване трябва да бъдат кондиционирани най-малко 86 часа след свалянето им от стойката [33].

2. Проектиране и изработване на машина за ускорено стареене чрез *UV* лъчение и периодично потапяне във вода

2.1. Конструкция на машината

На базата на опита на катедра „Механика” към ТУ – София и данни от специализираната литература [34, 35], е създадена конструкцията, показана на фигура 46. Машината е съставена от четири модула – задвижващ механизъм, горна камера, долна камера и касета за пробни тела.

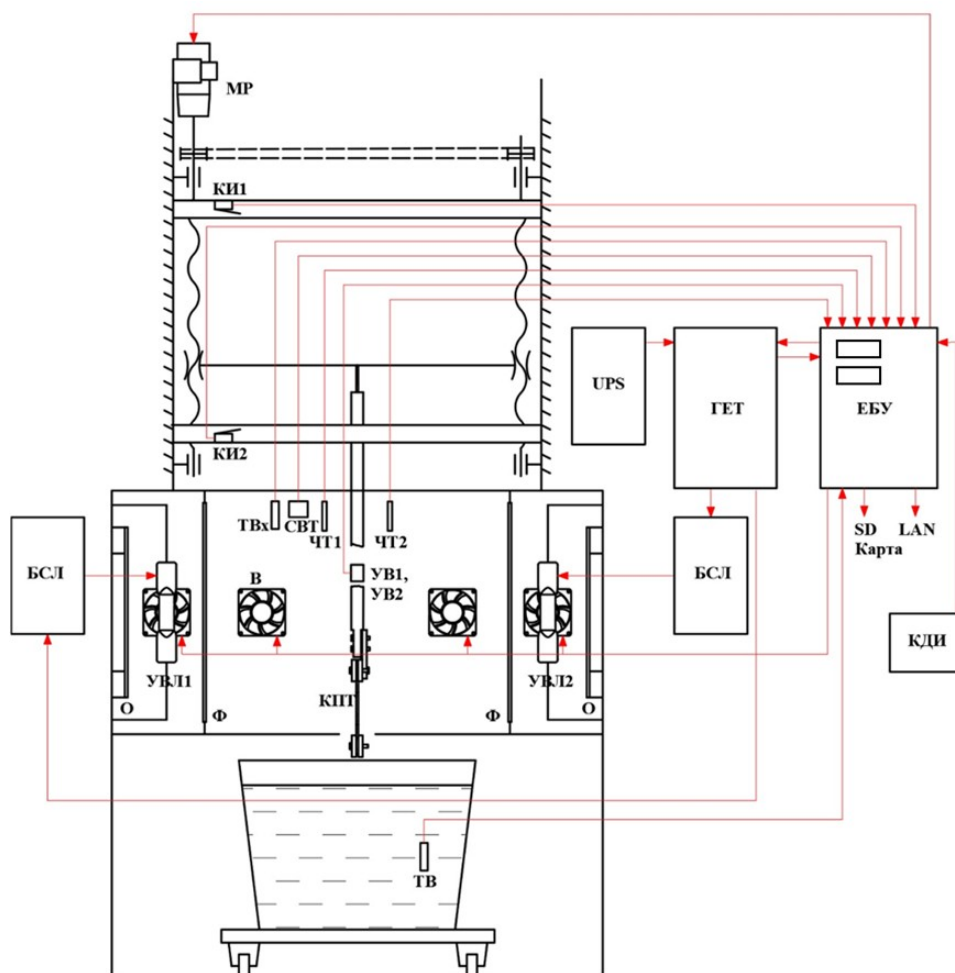


Фигура 46. 3D модел на машината: а) с обшивка; б) без обшивка.

2.2. Управление на машината

Блок схема на управлението на машината е показана на фигура 51. Посредством задвижващия механизъм, касетата с пробните тела се премества от горната камера, където се облъчва с *UV* лъчение, в долната камера, където е потопена в дестилирана вода и обратно.

Машината се управлява от електронен блок за управление (*ЕБУ*), изграден на базата на програмируем микроконтролер. Микроконтролерът се програмира посредством персонален компютър с програма за управление на стенда. В нея се указват продължителностите на излагане на *UV* лъчение и на потапяне във водата. Указват се също и температурите на черно-панелните термометри, при които се включват и изключват вентилаторите.



Фигура 51. Блок схема на управлението на машината:

ЕБУ – електронен блок за управление; ЧТ1, ЧТ2 – черно-панелни термометри; СВТ – сензор за относителна влажност и температура; ТВх – сензор за температура на въздуха; ТВ – сензор за температура на водата; КИ1, КИ2 – крайни изключватели; МР – мотор-редуктор; КПТ – касета с пробни тела; ГЕТ – главно електрическо табло; БСЛ – блокове за стартиране на лампите; УВЛ1, УВЛ2 – лампи; В – вентилатори; КДИ – ключ за дистанционно изключване на лампите; Ф – филтри от прозрачно стъкло; О – огледала от алуминиев лист; UPS – независимо захранване; SD карта – енерго-независима памет; LAN – интернет връзка.

Електронният блок за управление получава информация от следните сензори:

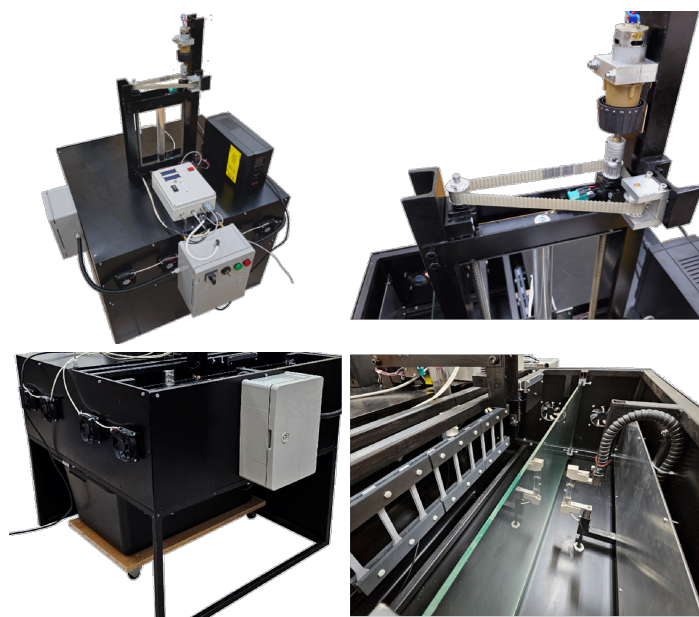
- черно-панелни термометри (ЧТ1 и ЧТ2);
- сензор за относителна влажност и температура на въздуха (СВТ);
- сензор за температура на въздуха (ТВх);
- сензор за температура на водата (ТВ);
- сензори за интензитет на светлина (УВ1 и УВ2);
- крайните изключватели (КИ1 и КИ2);
- ключ за дистанционно изключване (КДИ).

На дисплея на ЕБУ се визуализира информацията от сензорите, както и текущото време. Информацията от сензорите се записва на енерго-независима памет – SD карта. Тази информация е достъпна дистанционно посредством интернет връзка LAN.

Машината е оборудвана с ключ за дистанционно изключване (*КДИ*) на лампите. Това е необходимо, за да може лампите да се включват и изключват без присъствие на персонал в помещението, в което се намира камерата. Непрекъснатата работа на машината се осигурява от независимо захранване посредством *UPS*.

2.3. Заключение

Разработена е оригинална конструкция на машина за ускорено стареене чрез *UV* лъчение и периодично потапяне във вода. Машината се отличава със сравнително проста и надеждна конструкция, както и с ниска цена. На фигура 52 са представени снимки на изработената машина. Първоначалните тестове показват, че машината отговаря на изискванията на стандарти ISO 4892-1 и ISO 4892-2.



Фигура 52. Снимки на изработената машина.

3. Модернизирание на налична система за изпитване на опън

3.1. Проектиране на системата

За да се реализира механично изпитване на опън, със следене и записване на всички съществени величини, са необходими следните елементи:

- Изпитвателна машина – в катедра „Механика” при Технически университет – София е налична такава неизправна машина Zwick. Машината трябва да бъде ремонтирана и модернизирана. Модернизацията е описана по-долу.
- Устройство за измерване на надлъжна деформация – в катедра „Механика” е наличен екстензометър на фирмата Schenck (Германия) за измерване на надлъжна деформация. Екстензометърът е описан по-долу.
- Управление на системата за изпитване на опън – включва електронен блок за управление на изпитвателната машина и персонален компютър. Системата е описана по-долу.

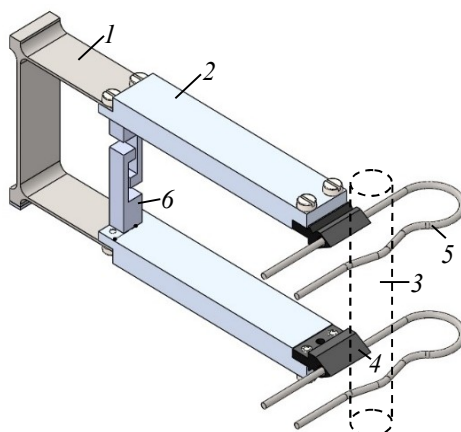
3.3. Модернизирание на изпитвателна машина Zwick 1474

Монтиран е нов тензометричен силомер, работещ на опън. Силомерът е калибриран съгласно стандарт EN ISO 376:2011 [98].

Върху дясната колона на изпитвателната машина е монтиран линеен енкодер за измерване на преместване. Обхватът на енкодера е от 0 до 1500 mm.

3.4. Екстензометър за измерване на надлъжна деформация

На фигура 54 е показан CAD-модел на екстензометър за измерване на надлъжна деформация на фирмата Schenck. Екстензометърът е калибриран съгласно стандарт EN ISO 9513:2012 [99].



Фигура 54. CAD-модел на надлъжен екстензометър Schenck: 1 – еластичен елемент; 2 – титала; 3 – пробно тяло; 4 – ножове; 5 – пружинни щипки; 6 – ограничител.

3.5. Система за управление

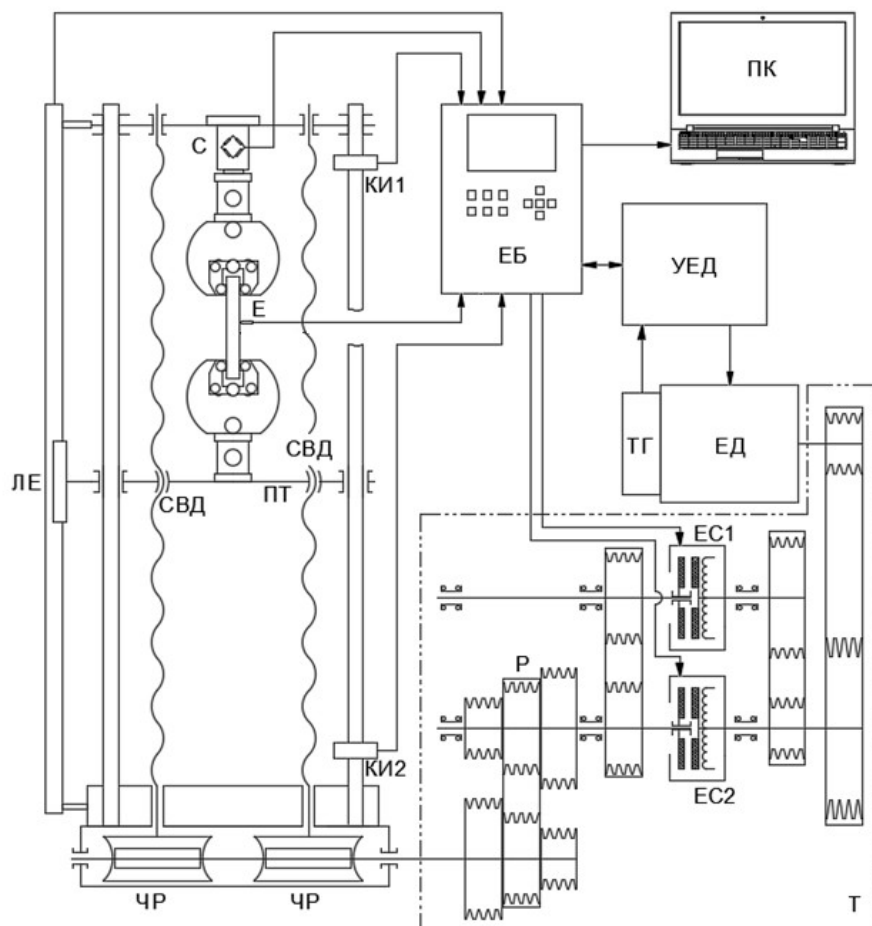
Принципна схема на реализираното управление е показана на фигура 55.

ЕБ разполага със собствена памет, в която могат да се записват измерените величини (зададена и отработена сила, надлъжна и напречна деформации и преместване на подвижна траверса). От клавиатурата на ЕБ, се задават следните параметри:

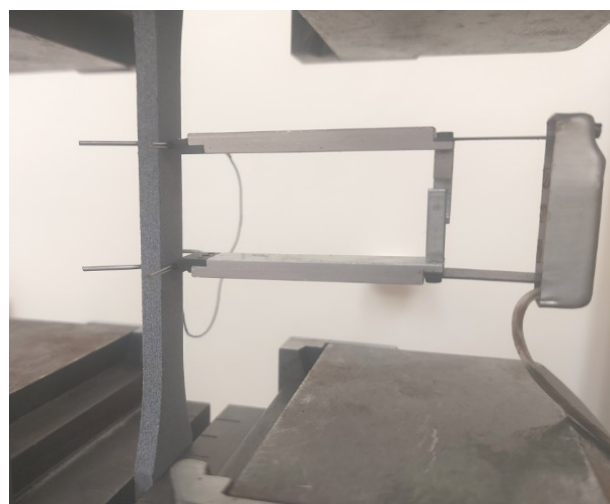
- калибровъчни стойности на измервателните канали;
- режим на работа – управление по сила, преместване или време;
- профил на натоварване – трапецовиден, синусоидален или триъгълен, като за всеки профил могат да се дефинират: брой цикли; начална, крайна и максимална стойност на натоварването; скорост на натоварване – kg/min или mm/min; времена за натоварване, задържане и разтоварване;
- времеви интервал между записванията на измерваните величини.

3.6. Заключение

Създадена е съвременна система за изпитване на опън. Тя позволява управление по сила, преместване или време. Могат да се задават различни профили на натоварване – трапецовиден, синусоидален или триъгълен. Измерваните величини се записват и визуализират на компютър със специален софтуер. Снимки на модернизираната система са представени на фигура 57.



Фигура 55. Ново управление на изпитвателна машина Zwick: С – силомер; Е – екстензометър; ЛЕ – линеен енкодер; ЕБ – електронен блок; КИ1 и КИ2 – крайни изключватели; ЕД – електродвигател; УЕД – управление на електродвигателя; ТГ – тахогенератор; Т – трансмисия; ЕС1 и ЕС2 – електромагнитни съединители; Р – ремък; ЧР – червячни редуктори; СВД – сачмено-винтови двойки; ПТ – подвижна траверса; ПК – персонален компютър.



Фигура 57. Снимки на модернизираната система за изпитване на опън.

ГЛАВА 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И РЕЗУЛТАТИ

1. Пробни тела

Изработени са 60 пробни тела с форма и размери съгласно стандарт EN ISO 527-2, чрез технология Multi Jet Fusion. Използван е 3D принтер HP Jet Fusion 4200, зареден с 80% рециклирана и 20% сурова пудра Полиамид 12 (HP 3D High Reusability PA12). Телата са изработени с височина на слоевете от 80 μm , в балансиран режим на работа на машината и охладени естествено, без ускорение на процеса. Всички пробни тела са ориентирани еднакво, с напречно сечение в равнина xz и завъртане около ос y на 20° , за намаляване на натрупването на температурни напрежения в пробното тяло по време на изграждане.

2. Изпитване на стареене

2.1. Експониране на пробни тела в естествени климатични условия

Изпитването е проведено с помощта на специално изработената стойка за експониране на пробни тела в естествени климатични условия, съгласно разработената методика за работа с нея, описани в точка 1 на глава 3.

Стойката е поставена на покрива на жилищен блок в центъра на град София, насочена на юг.

Продължителността на изпитването е 3 години. Изпитани са 25 пробни тела. В таблица 8 е дадена програмата за изпитването, а в таблица 9 на дисертацията са представени определените параметри на средата на изпитване за всеки месец на експониране [93].

Таблица 8. Програма за изпитване.

Ред пробни тела №	Пробно тяло №	Период	Продължителност в години
1	1, 2, 3, 4, 5	21.06.2020÷21.09.2020	0,25
	6, 7, 8, 9, 10	21.09.2020÷21.09.2021	1
2	11, 12, 13, 14, 15	21.06.2020÷21.06.2022	2
3	16, 17, 18, 19, 20	21.06.2020÷21.12.2022	2,5
4	21, 22, 23, 24, 25	21.06.2020÷21.06.2023	3

2.2. Експониране на пробни тела в машината за ускорено стареене чрез UV лъчение и периодично потапяне във вода

Изпитването е проведено с помощта на специално изработената машина за ускорено стареене чрез UV лъчение и периодично потапяне във вода, съгласно разработената методика за работа с нея, описани в точка 2 на глава 3.

Продължителността на изпитването е 6 седмици (42 дни). Изпитани са 18 пробни тела.

В таблица 10 е дадена програмата на изпитването, а в таблица 11 на дисертацията са представени определените параметри на средата на изпитване за всяка седмица на експониране.

Таблица 10. Програма на изпитване.

Пробно тяло №	Период	Продължителност в седмици	Продължителност в дни
1, 2, 3, 4, 5, 6	04.11.2024÷18.11.2024	2	14
7, 8, 9, 10, 11, 12	04.11.2024÷02.12.2024	4	28
13, 14, 15, 16, 17, 18	04.11.2024÷16.12.2024	6	42

3. Изпитване на опън

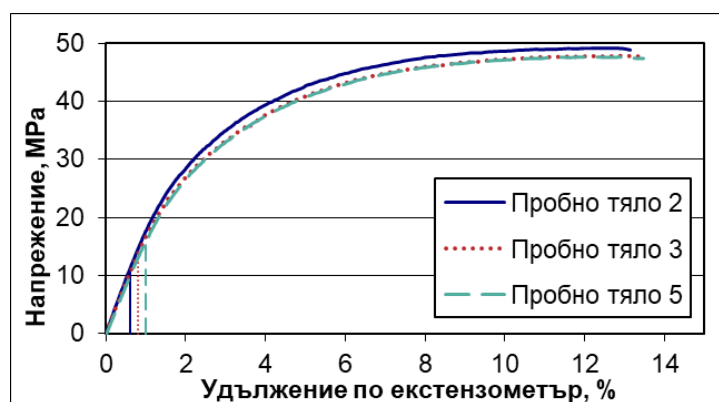
3.1. Изпитване на опън на пробни тела, които не са подложени на стареене

Изпитването е проведено с помощта на модернизиранията система за изпитване на опън, съгласно разработената методика за работа с нея, описани в точка 3 на глава 3.

Извършени са пробни изпитвания с цел установяване на скоростта на натоварване. Установено е, че при зададена скорост на натоварване 55 kg/min, скоростта на деформация в линейната област е от порядъка на 1% от дължината на работния участък за минута.

Изпитани на опън са пет пробни тела при зададена скорост на натоварване 55 kg/min.

Получените криви на деформиране на материала са представени на фигура 66. На фигурата са представени само кривите за пробните тела, които са се разрушили в границите на мерната дължина по екстензометър.



Фигура 66. Криви на деформиране на пробни тела, които не са подложени на стареене.

Стойностите на определените механични свойства са представени в таблица 12 на дисертацията. В последната колона са дадени стойностите на еластичната деформация на пробните тела, при които разрушаването е в границите на мерната дължина по екстензометър (определената средна стойност е 6,2%). От получените криви на деформиране (фигура 66) следва, че линейните еластични деформации са в диапазон 0,6% ÷ 1,0%. Следователно са налице големи нелинейни еластични деформации. Ето защо не може да се определи условната граница на провлачане за зададено пластично удължение по екстензометъра, съгласно БДС EN ISO 6892-1:2020 [60].

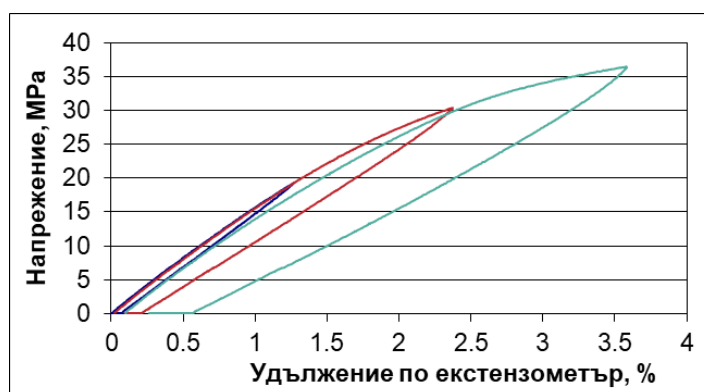
Необходимо е разработване на методика за определяне на условната граница на провлачане за зададено общо удължение по екстензометъра, която съответства на условната граница на провлачане за зададено пластично

удължение по екстензометъра, на полимерни материали с големи нелинейни еластични деформации.

3.2. Методика за определяне на условната граница на провлачане на полимерни материали с големи нелинейни еластични деформации

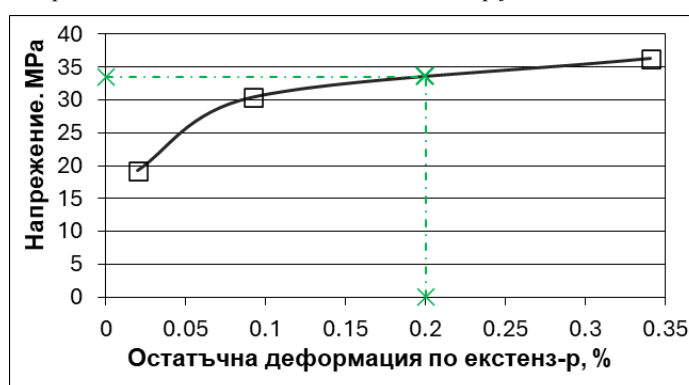
3.2.3. Пробното тяло се натоварва и разтоварва стъпаловидно. Всяко стъпало се характеризира с максимална опънова сила F_j , на която съответства напрежение σ_j . След всяко разтоварване се поддържа нулева стойност на силата до изчезване на нелинейните еластични деформации. Първото стъпало е със стойност на напрежението, на което съответства остатъчна деформация по екстензометър по-малка от 0,1%. Целта на второто стъпало е получаване на остатъчна деформация от порядъка на 0,1%. След третото стъпало остатъчната деформация не трябва да надвишава с много 0,2%. Ако е по-малка от 0,2% се изпълнява още едно стъпало. За получаването на ориентировъчни стойности за σ_j се извършват пробни изпитвания.

3.2.4. За всяко стъпало се построява кривата на деформиране (фигура 68) и се определя остатъчната деформация по екстензометъра $\varepsilon_{p,j}$.



Фигура 68. Криви на деформиране за всяко стъпало.

3.2.5. Построява се графична връзка между σ_j и $\varepsilon_{p,j}$ (фигура 69). От нея се определя условната граница на провлачане за зададено пластично удължение по екстензометъра $\sigma_{p0,2,i}$, която съответства на $\varepsilon_{p,j} = 0,2\%$.



Фигура 69. Графична връзка между σ_j и $\varepsilon_{p,j}$.

3.2.6. Определя се средната стойност на $\sigma_{p0,2}$.

3.2.7. От кривите на деформиране, построени в точка 3.1 на тази глава се определят стойностите на общото удължение по екстензометър $\varepsilon_{t,i}$, съответстващи на $\sigma_{p0,2}$.

3.2.8. Определя се средната стойност на общото удължение по екстензометър ε_t , на която съответства търсената условната граница на провлачане за зададено общо удължение по екстензометъра σ_t .

3.3. Изпитване на опън на пробни тела, които не са подложени на стареене с цел определяне на условна граница на провлачане

Изпитани на опън са пет пробни тела при зададена скорост на натоварване и разтоварване 55 kg/min. От получените резултати следва, че условната граница на провлачане за зададено общо удължение по екстензометъра $\sigma_{l2,5}$ е равна на условната граница на провлачане за зададено пластично удължение по екстензометъра $\sigma_{p0,2}$.

При изпитванията на опън на пробни тела, подложени на стареене, ще бъде определяно напрежението $\sigma_{2,5}$, което може да се окаже подходящо за установяване на връзка между естественото стареене и ускореното стареене чрез UV лъчение и периодично потапяне във вода.

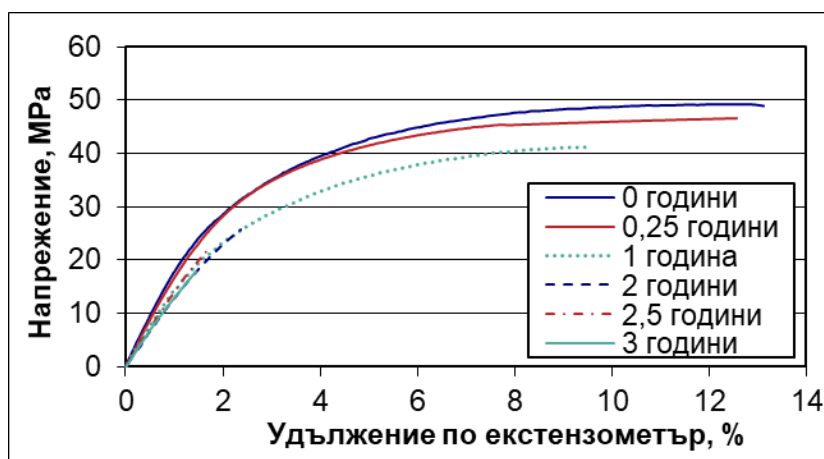
3.4. Изпитване на опън на експонирани пробни тела в естествени климатични условия

Изпитването е проведено с помощта на модернизиранията система за изпитване на опън.

Изпитани на опън са двайсет и пет пробни тела при зададена скорост на натоварване 55 kg/min.

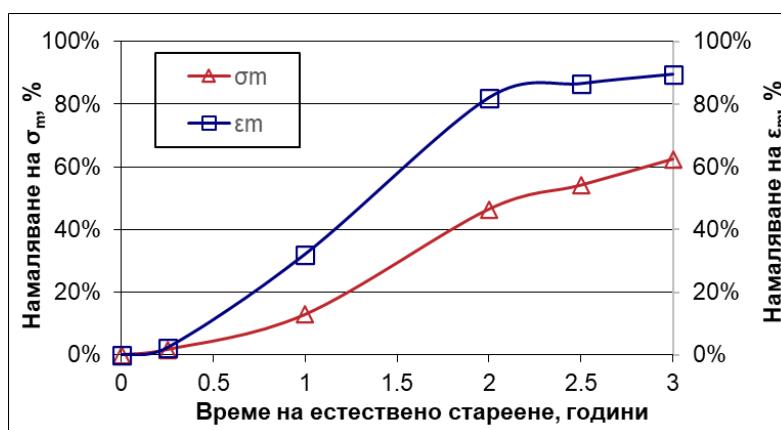
На фигура 70 са представени по една крива на деформиране за всяка продължителност на стареене, при които разрушаването е настъпило в границите на мерната дължина по екстензометър. За сравнение е показана и една крива на деформиране на пробно тяло, което не е подложено на стареене (0 години).

Стойностите на определените механични свойства са представени в таблица 14 на дисертацията.



Фигура 70. Криви на деформиране на пробни тела, експонирани в естествени климатични условия.

Получените резултати са използвани за построяване на графики на намаляването на σ_m и ε_m във функция на времето (фигура 71).



Фигура 71. Графики на намаляването на σ_m и ϵ_m във функция на времето.

В началото влиянието на стареене е много малко – след 0,25 години σ_m намалява само с 1,7%, а ϵ_m с 2,2%. След това влиянието на стареене се засилва – след 1 година σ_m намалява с 12,9%, а ϵ_m с 32,1%. След втората година има рязък спад в якостта на опън и материала става крехък – σ_m намалява с 46,5%, а ϵ_m с 82,1%, до стойности под 2,5%. Следователно, напрежението $\sigma_{2,5}$ не може да се използва за установяване на връзка между естественото и ускорено стареене. Взето е решение да се използва якостта на опън. След втората година се наблюдава забавяне на влиянието на стареене – след 2,5 г. и 3 г. σ_m намалява съответно с 54,2% и 62,5%, а ϵ_m съответно с 86,6% и 89,6%.

Това поведение може да се обясни с химическите процеси на стареене на материала. В полукристалните полимери, както е *PA12*, кристалните области са плътни и трудно-пропускливи за агенти на стареенето, в резултат на което имаме бавно образуване на хидропероксидни групи. Ето защо в началото скоростта на стареене е много малка и механичните свойства на полимера почти не се променят. След натрупване на критична маса от хидропероксиди, предимно на повърхността, процесът на стареене се ускорява. При всеки нов цикъл на нагряване и експониране на *UV*, вече натрупаните хидропероксиди се разкъсват, произвеждайки големи количества свободни радикали, които повторно разкъсват полимерните вериги. Когато повърхността на полимера се окисли рязко се образува деградирал слой, което води до рязка загуба на механични свойства. Този слой действа като бариера, която ограничава проникването на *UV* към вътрешните слоеве и скоростта на стареене се забавя.

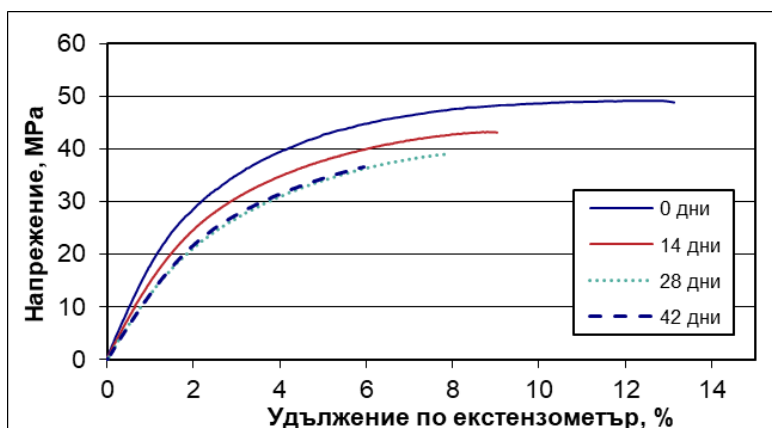
3.5. Изпитване на опън на експонирани пробни тела в машината за ускорено стареене чрез *UV* лъчение и периодично потапяне във вода

Изпитването е проведено с помощта на модернизираната система за изпитване на опън.

Изпитани на опън са осемнайсет пробни тела, при зададена скорост на натоварване 55 kg/min.

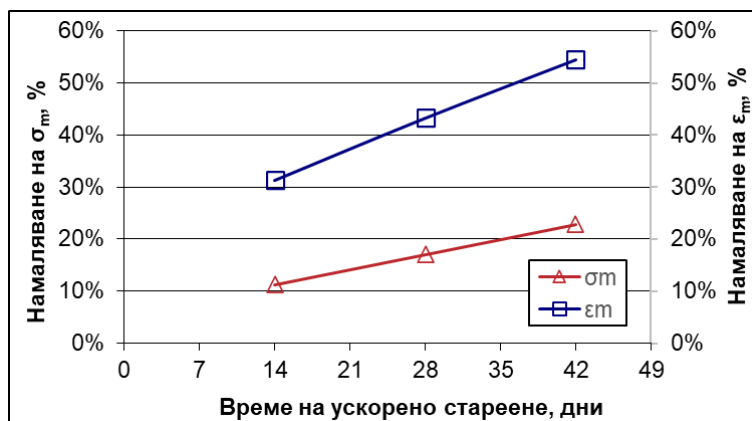
На фигура 72 са представени по една крива на деформиране за всяка продължителност на стареене, при която разрушаването е настъпило в границите на мерната дължина по екстензометър. За сравнение е показана и една крива на деформиране на пробно тяло, което не е подложено на стареене (0 дни).

Стойностите на определените механични свойства са представени в таблица 15 на дисертацията.



Фигура 72. Криви на деформиране на пробни тела, експонирани в машината за ускорено стареене чрез UV лъчение и периодично потапяне във вода.

Получените резултати са използвани за построяване на графики на намаляването на σ_m и ε_m с течение на времето (фигура 73).



Фигура 73. Графики на намаляването на σ_m и ε_m с течение на времето.

След 14, 28 и 42 дни σ_m намалява съответно с 11,2%, 17,0% и 22,8%, а ε_m съответно с 31,3%, 43,3% и 54,5%. За изследвания период на ускорено стареене, намаляването на σ_m и ε_m е линейно.

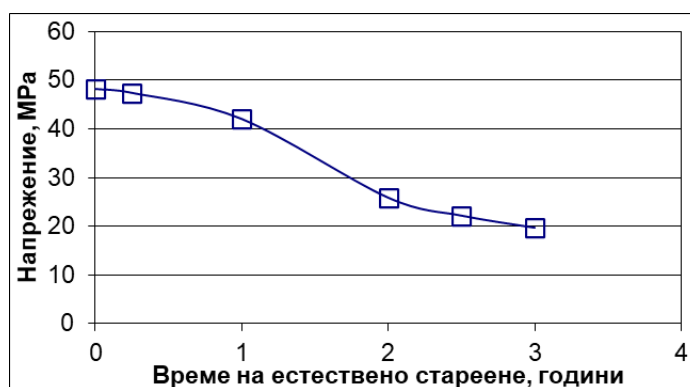
4. Връзка между естествено стареене и ускорено стареене чрез UV лъчение и периодично потапяне във вода

В таблица 16 е направено обобщение на получените резултати от направените изпитвания на опън.

Резултатите за якостта на опън σ_m за пробните тела, които не са подложени на стареене и за пробните тела, които са подложени на естествено стареене са използвани за построяване на графична връзка между времето t_1 на естествено стареене и якостта на опън σ_m (фигура 74). От тази графика са отчетени стойностите на времето t_1 , на които съответства якостта на опън равна на 42,8 МРа, 40,0 МРа и 37,2 МРа, на които съответства времето t_2 на ускорено стареене, равно на 14 дни, 28 дни и 42 дни.

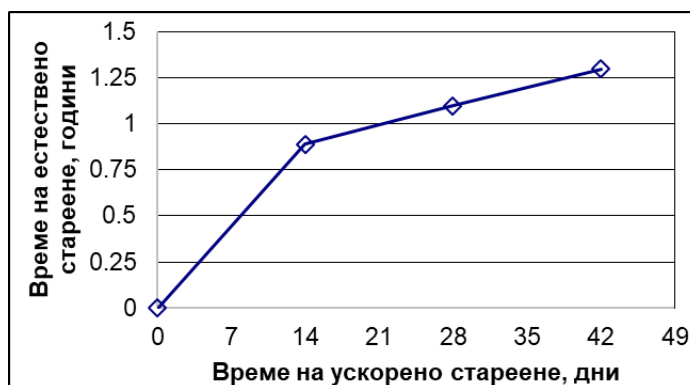
Таблица 16. Механични свойства на пробни тела от PA12, получени чрез MJF технология, които не са подложени на стареене и с различна степен на стареене.

Пробни тела	Период на стареене t	$\varepsilon_m, \varepsilon_B$ %	σ_m, σ_B MPa
Не са подложени на стареене	0	13,4	48,2
Естествено стареене	0,25 години	13,1	47,4
	1 година	9,1	42,0
	2 години	2,4	25,8
	2,5 години	1,8	22,1
	3 години	1,4	18,1
Ускорено стареене с UV лъчение и периодично потапяне във вода	14 дни	9,2	42,8
	28 дни	7,6	40,4
	42 дни	6,1	37,2



Фигура 74. Графична връзка между времето на естествено стареене t_1 и якостта на опън σ_m .

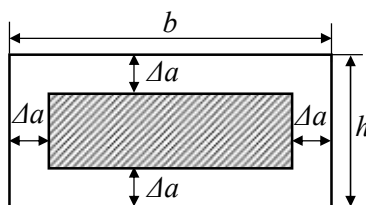
Получените резултати за t_1 и t_2 са използвани за построяване на графична връзка между времената на естествено и ускорено стареене (фигура 75).



Фигура 75. Графична връзка между времето t_1 на естествено стареене и времето t_2 на ускорено стареене с UV лъчение и периодично потапяне във вода.

5. Методика за определяне на дълбочината на деградация Δa на материала, в следствие на естественото стареене, чрез изпитване на опън
Използват се следните обстоятелства:

- Химичната модификация се случва главно близо до повърхността на материала. Приема се, че в близост до повърхността на материала се образува деградирал слой с дълбочина Δa (фигура 76).



Фигура 76. Дълбочина на деградация Δa на материала, вследствие на стареенето.

- Якостта на опън на останалия материал не се променя вследствие на стареенето:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A} = \frac{F_{m,a}}{A_a}, \quad (9)$$

$$\Rightarrow A_a = (b - 2\Delta a)(h - 2\Delta a) = \frac{F_{m,a}}{\sigma_m},$$

$$\Rightarrow \Delta a = \frac{1}{4} \left[(b + h) - \sqrt{(b - h)^2 + 4 \frac{F_{m,a}}{\sigma_m}} \right], \quad (10)$$

където A и σ_m са съответно площта на напречното сечение и якостта на опън на пробното тяло, което не е подложено на стареене, а A_a и $F_{m,a}$ са площта на напречното сечение и силата съответстваща на якостта на опън на пробното тяло, подложено на стареене.

Уравнение (10) позволява да се приложи следната методика за определяне на дълбочината на деградация Δa на материала, вследствие на стареенето:

5.1. Изработват се плоски пробни тела от изследвания материал с ширина b и дебелина h на работната им дължина.

5.2. Част от пробните тела се подлагат на стареене.

5.3. Изпитват се на опън пробни тела, които не са подложени на стареене. Определя се якостта на опън σ_m . Изпитват се минимум пет пробни тела, резултатите се осредняват.

5.4. Изпитват се на опън пробни тела, които са подложени на стареене. Определя се силата $F_{m,a}$. Изпитват се минимум пет пробни тела за всяка продължителност на стареене, резултатите се осредняват. Ако се наблюдава голямо разсейване в резултатите, броят на изпитваните пробни тела се увеличава.

5.5. Определя се Δa . Използва се уравнение (10).

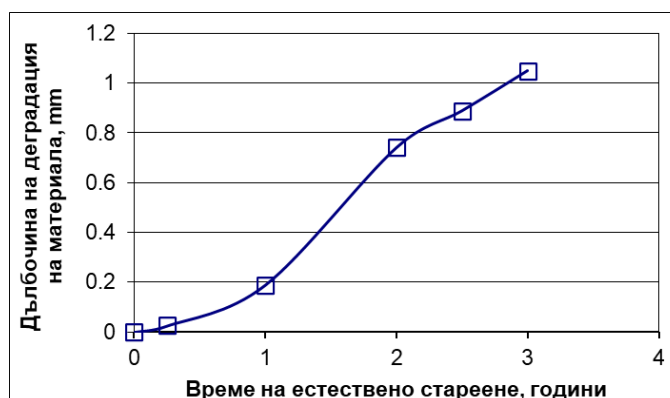
6. Прогнозиране на дълбочината на деградация Δa на материала, вследствие на естественото стареене.

Използвана е разработената методика в предходната точка и резултатите от изпитванията на опън на пробни тела подложени на естествено стареене. Резултатите са представени в таблица 18.

Получените резултати за Δa са използвани за построяване на графична връзка между времето на естествено стареене и дълбочината на деградация на материала (фигура 77). От нея може да се прогнозира дълбочината на деградация Δa на материала, в следствие на естественото стареене, която да се използва за прогнозиране на влиянието на естественото стареене върху якостта на опън на конструкционни елементи с различно напречно сечение.

Таблица 18. Определяне на дълбочина на деградация Δa на материала, вследствие на естественото стареене.

b mm	h mm	F_m N	σ_m MPa	t_1 години	$F_{m,a}$ N	Δa mm
10	4	1928	48,2	0	-	0
				0,25	1896	0,024
				1	1680	0,189
				2	1032	0,743
				2,5	884	0,886
				3	724	1,049



Фигура 77. Графична връзка между дълбочината на деградация Δa на материала и времето t_1 на естествено стареене.

7. Прогнозиране на влиянието на естественото стареене върху якостта на опън на конструкционни елементи с различно напречно сечение

Поставя се задачата да се прогнозира якостта на опън на конструкционни елементи с правоъгълни напречни сечения – A_1 ($b = 50$ mm, $h = 10$ mm) и A_2 ($b = 40$ mm, $h = 6$ mm), изработени от PA12 чрез MJF технология, подложени на естествено стареене в градска среда със „Средиземноморски климат с влажно лято” (код Cfb по Кьопен-Гайгер) в продължение на 2,2 години.

7.1. Определя се σ_m . Провежда се изпитване на опън на пробни тела от PA12, изработени чрез MJF технологията, които не са подложени на стареене.

$$\sigma_m = 48,2 \text{ MPa (таблица 16).}$$

7.2. Определя се Δa . Установява се графична връзка между дълбочината на деградация на материала и времето на естествено стареене. От нея се определя Δa за зададената продължителност на стареене.

$$\Delta a = 0,80 \text{ mm (фигура 77).}$$

7.3. Пресмятат се A и A_a .

$$A_1 = 50 \cdot 10 = 500 \text{ mm}^2, \quad A_{a1} = (50 - 2 \cdot 0,8) \cdot (10 - 2 \cdot 0,8) = 406,56 \text{ mm}^2$$

$$A_2 = 40 \cdot 6 = 240 \text{ mm}^2, \quad A_{a2} = (40 - 2 \cdot 0,8) \cdot (6 - 2 \cdot 0,8) = 168,96 \text{ mm}^2$$

7.4. Пресмята се $F_{m,a}$. Използва се зависимост (9).

$$F_{m,a1} = \sigma_m \cdot A_{a1} = 19\,596 \text{ N}, \quad F_{m,a2} = \sigma_m \cdot A_{a2} = 8\,144 \text{ N}$$

7.5. Прогнозира се търсената якост на опън.

$$\sigma_{m,a1} = \frac{F_{m,a1}}{A_1} = \frac{19\,596}{500} = 39,19 \text{ MPa}, \quad \sigma_{m,a2} = \frac{F_{m,a2}}{A_2} = \frac{8\,144}{240} = 33,33 \text{ MPa}$$

ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ ОТ ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Настоящият дисертационен труд е посветен на изследване на влиянието на стареенето върху механичните свойства на пробни тела от PA12, получени чрез MJF технологията. Резултатите, получени в него, имат научно-приложен и приложен характер и могат да бъдат обобщени, както следва:

1. Проектирана и изработена е стойка за експониране на пробни тела в естествени климатични условия. Разработена е методика за изпитване с нея.
2. Проектирана и изработена е машина за ускорено стареене с UV лъчение и периодично потапяне във вода. Разработена е методика за изпитване с нея.
3. Модернизирана е налична система за изпитване на опън. Разработена е методика за работа с нея.
4. Разработена е методика за определяне на условната граница на провлачане на полимерни материали с големи нелинейни еластични деформации.
5. Определени са механичните свойства на пробни тела, които не са подложени на стареене и на пробните тела с различна степен на стареене.
6. Направена е връзка между естественото стареене и ускореното стареене с UV лъчение и периодично потапяне във вода.
7. Разработена е методика за прогнозиране на дълбочината на деградация на материала. Показано е как може да се използва за прогнозиране на влиянието на стареенето върху якостта на опън на конструкционни елементи с различно напречно сечение.

СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. **К. Николов**, В. Цонев, *Механичните свойства на пробни тела от полимерни материали, получени чрез адитивно производство*, “БулТранс-2020”, Созопол, България, 10-13 септември, Сборник с доклади, ISSN 1313-955X.
2. **К. Nikolov**, V. Tsonev, Y. Marcheva, *EFFECT OF AGING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER TEST SPECIMENS*, Journal of the Balkan Tribological Association, 2024, 30(6), pp. 1004-1014, ISSN 1310-4772, Indexed in Scopus.
3. **К. Nikolov**, N. Kuzmanov, V. Tsonev, K. Penkov, *MACHINE FOR ACCELERATED AGING USING UV RADIATION AND PERIODIC IMMERSION IN WATER*, Journal of the Balkan Tribological Association, 2025, 31(1), pp. 80-92, ISSN 1310-4772, Indexed in Scopus.



TECHNICAL UNIVERSITY – SOFIA

**Faculty of transport
“Department of Mechanics”**

Krasimir Veselinov Nikolov, M.Sc. Eng.

**INFLUENCE OF AGING
ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF
POLYMER SPECIMENS
PRODUCED BY ADDITIVE MANUFACTURING**

AUTHOR’S SUMMARY

of a Dissertation for the Degree of
"Doctor of Philosophy"

Field: 5. Technical sciences

Professional direction: 5.1. Mechanical engineering

Scientific specialization: Structural Mechanics and Strength of Materials

Scientific supervisor: Assoc. Prof. Veselin Tsonev, PhD, Eng.

SOFIA, 2026

The dissertation comprises 120 pages and includes a section on the relevance of the topic, four chapters, the main results, a list of references, a list of scientific publications related to the dissertation, a declaration of originality, and acknowledgments. A total of 100 sources are cited. The work contains 77 figures and 18 tables. The numbering of figures and tables in this Author's Summary corresponds to those in the full dissertation. The primary achievements and results have been published in three scientific articles.

The dissertation was discussed and recommended for defense by the Departmental Council of the Department of Mechanics at the Faculty of Transport of the Technical University of Sofia during a regular meeting held on March 18, 2026.

The public defense of the dissertation will be held on June 30, 2026, at 1:00 PM in the Conference Hall of the Library and Information Center (BIC) at the Technical University of Sofia. The defense will take place during an open meeting of the Scientific Jury, appointed by Order № OЖ-5.1-33/26.03.2026, of the Rector of TU – Sofia, consisting of:

1. Prof. Ivan Kralov, D.Sc. – Chairman
2. Assoc. Prof. Nikolay Nikolov, PhD – Scientific Secretary
3. Prof. Georgi Vukov, PhD
4. Assoc. Prof. Anastas Ivanov, D.Sc.
5. Assoc. Prof. Vladimir Kotev, PhD

Reviewers:

1. Assoc. Prof. Nikolay Nikolov, PhD
2. Assoc. Prof. Anastas Ivanov, D.Sc.

The defense materials are available to interested parties at the administrative office of the Faculty of Transport, TU – Sofia, Building № 9, Office № 9310.

The PhD candidate is a full-time doctoral student in the Department of Mechanics at the Faculty of Transport. The research for this dissertation was conducted by the author, with some studies receiving support from research and development projects.

Author: Krasimir Veselinov Nikolov, M.Sc. Eng

Title: Influence of Aging on the Mechanical Properties of Polymer Specimens Produced by Additive Manufacturing

Print run: 10 copies

Printed by: Publishing and Printing Complex, Technical University – Sofia

SUMMARY OF THE DISSERTATION

SIGNIFICANCE OF THE RESEARCH TOPIC

The aging of polymer materials can lead to unexpected issues regarding the reliability of structural elements. Therefore, understanding the influence of aging on mechanical properties is critical for the accurate assessment of the residual load-bearing capacity of components.

As additive manufacturing develops at a fast pace, this once-emerging technology is becoming a mainstay for the production of parts using various materials.

Due to the nature of the additive manufacturing process, the mechanical performance of finished products may deviate from the properties of the bulk material. Consequently, any manufacturer of structural components using additive manufacturing must conduct experimental studies to establish their actual mechanical performance.

Rising performance demands lead to the adoption of new materials, for which accelerated aging is often the only option for testing within a reasonable timeframe. This underscores the relevance of investigating the influence of aging on their mechanical characteristics.

The development of aging test stands and methodologies for determining and evaluating the mechanical characteristics of tested materials is a timely task. It requires significant preliminary research, combining knowledge from various fields: materials science, mechanics, electrical engineering, electronics, mechatronics, and computer science and technology.

CHAPTER 1. LITERATURE REVIEW

1. Mechanical Properties of Polymer Specimens Produced by Additive Manufacturing

1.1. Introduction

Additive Manufacturing (*AM*) is a method that encompasses a variety of technologies, raw materials, and methodologies based on a unified principle of constructing a three-dimensional object from a suitable feedstock through its gradual deposition and/or activation until the final desired volume and shape are achieved.

Given the variety of materials and processes involved, each specific combination effectively constitutes an independent technology. As of 2017, polymer-based additive technologies accounted for the largest market share (ranging from 51% to 80%). Furthermore, a 2019 industrial application report indicated that material extrusion and powder bed fusion systems were in highest demand, generating the most significant revenue for the manufacturing sector.

1.2. Material Extrusion Additive Manufacturing

Material extrusion AM (*MEX*) is a collection of relatively simple mechanical processes involving the controlled deposition of material onto a build plate. While the mechanical properties of the feedstock are largely preserved within the extrud-

ed filament, the overall part often exhibits anisotropic behavior due to its layered structure and the raster infill of individual layers. The printing environment, deposition rate, layer orientation, nozzle size, hatching strategy, hatch spacing (raster gap), extrusion temperature, build plate temperature, and chamber temperature, among many other parameters, collectively determine the geometric precision, mechanical properties, and aesthetic quality of the fabricated part [11, 12, 13]. Figure 8 presents the tensile strength of various materials at different hatching angles and transverse deposition directions relative to the loading direction.

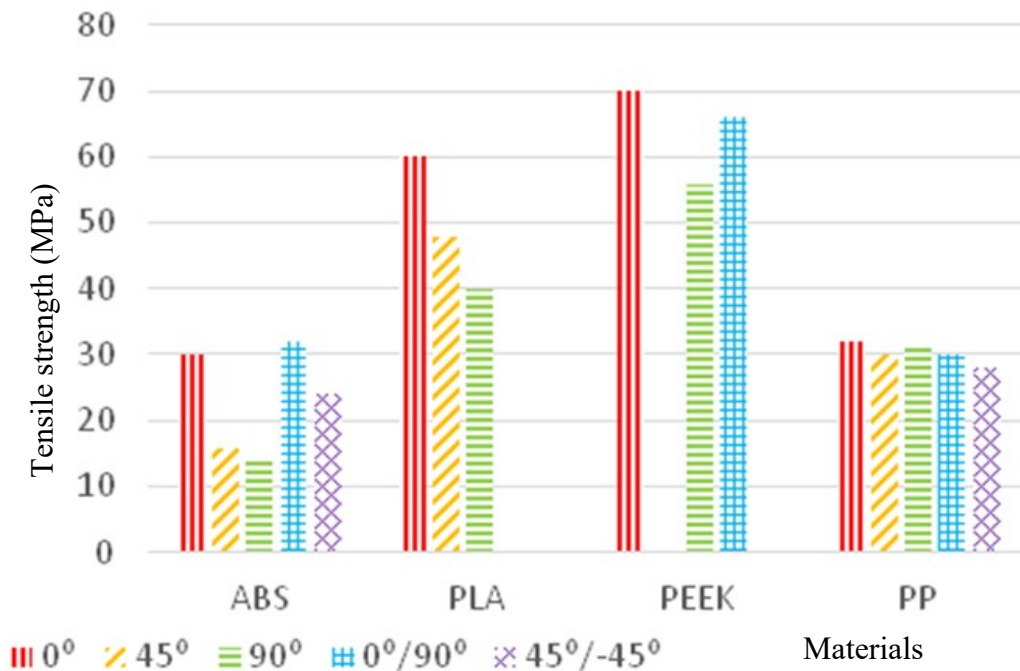


Figure 8. Tensile strength at various infill raster angles for different materials [12].

1.3. Powder Bed Fusion Additive Manufacturing

Powder bed fusion (*PBF*) technologies follow a consistent workflow, in which material in powder form is spread across a build plate and selectively irradiated by an energy source. The material is heated to its sintering or melting point to form the intended layer geometry; subsequently, a fresh layer of powder is deposited, and the cycle continues.

The surrounding powder bed provides sufficient structural support during fabrication, enabling the production of extremely complex geometries without the need for additional post-processing to remove sacrificial support structures. To facilitate the process and reduce the required irradiation time, it is typical for the entire build volume, and consequently the feedstock within it, to be maintained at a temperature close to the target irradiation temperature.

The most widespread powder bed fusion technologies are Selective Laser Sintering (*SLS*) and Multi Jet Fusion (*MJF*). *MJF* is a technology where the tracing of the cross-section and its sintering are separate activities performed sequentially. The print head deposits an active agent (fusing agent) on the part's cross-section to allow sintering, while a detailing agent (blocking agent) is applied to the surrounding area to inhibit the process. Following deposition, the sintering process is layer-wide, occurring simultaneously across the entire working area of the chamber via

infrared radiation. This ensures a significantly reduced anisotropy of material properties within the part. Figure 20 presents tensile stress-strain curves for Polyamide 12 (*PA12*) specimens produced at various build orientations [26].

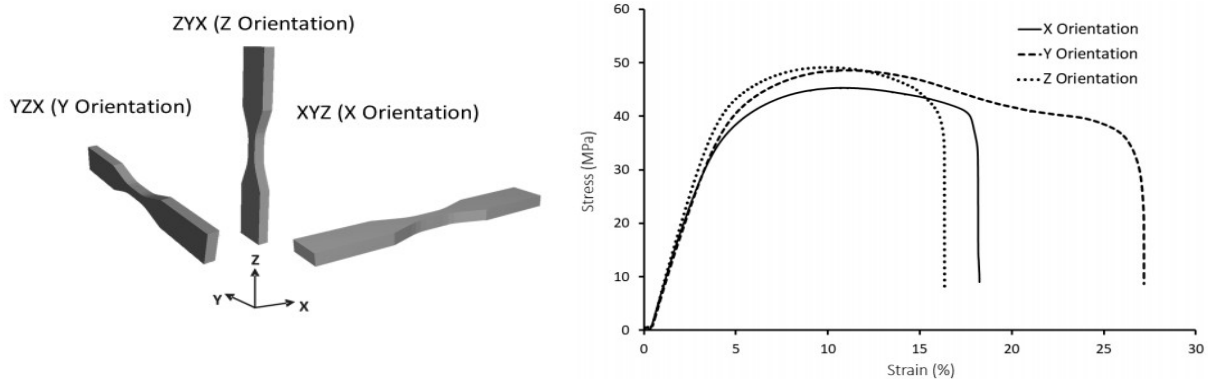


Figure 20. Stress-strain curves of *PA12* specimens produced in various build orientations via MJF technology [26].

1.4. Conclusions

MEX and *PBF* technologies are the most closely aligned with established traditional industrial technologies in terms of throughput and industrial adoption.

The superior qualities of powder bed fusion technologies stem from complex material-handling processes made possible by expensive, high-precision equipment, which distinguishes them from the budget and hobbyist applications of material extrusion.

The productivity of *PBF* is predictable due to minimal manual labor and excellent compatibility with industrial post-processing methods. The finished parts possess an aesthetic appearance comparable to those produced by traditional manufacturing.

SLS and *MJF* are the leading polymer powder bed fusion technologies, with *PA12* being the primary production material.

Rigorous process control in *MJF* results in material properties that are effectively isotropic. Furthermore, the mechanical strength of these parts is comparable to that of traditionally manufactured components.

MJF stands out as the most environmentally sustainable technology, with a minimal environmental footprint.

2. Influence of Aging on the Mechanical Properties of Polymer Specimens

2.1. Introduction

The investigation of natural aging constitutes the most reliable approach for determining the service life of a product. However, field exposure requires an extended period to collect significant data and subsequently formulate conclusions.

Accelerated aging procedures represent an attractive alternative. The selection of accelerating factors plays a decisive role in the outcomes of accelerated aging methods. These factors must induce a degradation mechanism as close as possible to that occurring during natural aging while simultaneously providing a reduced testing duration. Clearly, these two requirements are in conflict.

2.2. Natural Aging

The natural aging process of polymers is defined by their exposure to outdoor atmospheric conditions, though it is important to mention they also age in storage.

Article [41] examines the short-term natural aging of polypropylene (*PP*) sheets with a thickness of 0,05 mm, exposed to outdoor conditions for approximately 2 months during the summer tropical season and 2,5 months during the winter tropical season. Data collection was performed by removing two samples from each group every five days. The results obtained are presented in Figure 21.

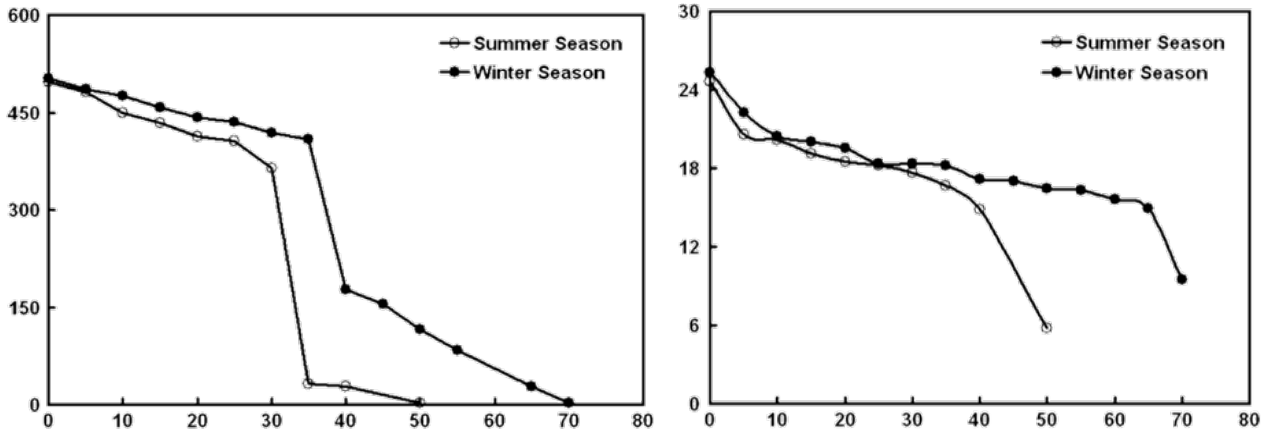


Figure 21. Strain (%), left) and tensile strength (MPa, right) of PP versus exposure time (days) [41].

Gallo et al. have investigated the natural aging of polypropylene sheet specimens of varying thicknesses [42, 43, 44]. The authors conclude that chemical degradation occurs primarily near the material surface. Consequently, the impact of aging on the mechanical properties of thinner PP specimens is more significant than in thicker ones.

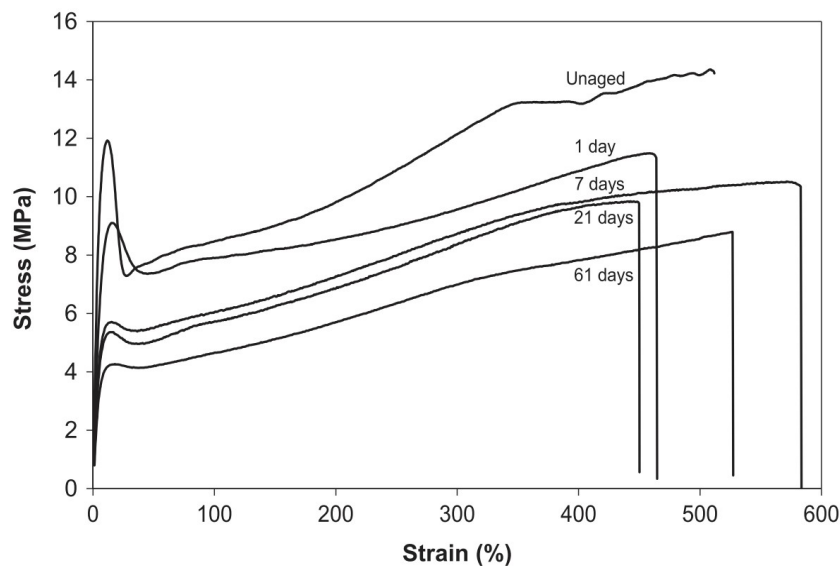
2.3. Accelerated Aging

An accelerated aging process is observed when exposure conditions are significantly more aggressive than natural conditions, or when natural cycles—darkness-light, cold-heat, aridity-moisture—are intensified, or both [40].

Study [51] investigates bio-polyamide film plates subjected to accelerated aging via UV radiation within a wavelength range of 295–365 nm. The specimens were subjected to alternating cycles:

- Temperature of 60°C, humidity of 50–70%, and *UV* radiation for a duration of 6 hours;
- Temperature of 60°C, 100% humidity, and *UV* lamps deactivated for a duration of 6 hours.

The specimens were exposed for varying time intervals, followed by tensile testing. Prior to tensile testing, the specimens were conditioned at room temperature for at least 1 day. Based on the results obtained (Figure 26), it is evident that the yield strength decreases as the aging period increases.



Фигура 26. Stress-strain curves of bio-polyamide film plates subjected to accelerated UV radiation aging [51].

2.4. Correlation between Natural and Accelerated Aging

In study [28], the outdoor performance of *iPP* was compared with the behavior of the same polymer subjected to accelerated aging. The outdoor experiments were conducted over a period of two years and six months at various locations in China. Accelerated aging was performed according to ISO 4892-2 [35], utilizing a xenon arc lamp. An improved Arrhenius equation was proposed to relate natural and accelerated aging. Depending on the outdoor exposure sites, it was found that the accelerated aging factor k varies from 8 to 30.

Article [55] compares results from natural and accelerated aging of polyethylene terephthalate (*PET*). Natural exposure was carried out in London. Accelerated aging was performed in accordance with ISO 4892-3 in a QUV chamber equipped with a fluorescent lamp. The properties investigated were impact strength and surface characteristics (color and gloss). No correlation was established between natural and accelerated aging regarding the impact strength results.

Correlations between outdoor testing and accelerated testing have been an interesting yet controversial topic for over a century. Some authors state that it is possible to compare the obtained results, others are hesitant, and some believe it is impossible for certain polymers [38, 40].

2.5. Conclusions

Natural aging is a slow process that is contingent upon the specific climate type.

The implementation of accelerated aging methods enables the development of methods and models to predict the behavior of polymer materials within their natural operating environments.

The justification for selecting an accelerated aging method lies in the ability to establish a correlation between natural and accelerated aging.

Mechanical characteristics of polymer materials can serve as an effective parameter for establishing a relationship between natural and accelerated aging.

Aging effects on polymer mechanical properties are governed by the polymer type, the manufacturing method, and the thickness of the specimens.

Establishing a reliable correlation between natural and accelerated aging continues to be a significant challenge in engineering.

Chemical degradation is predominantly a surface-level phenomenon [42, 43, 44, 56]. Another challenging objective is to determine the degradation depth of the material. This would enable the prediction of aging's influence on the mechanical properties of structural elements with varying cross-sections.

4. Aging and Tensile Testing Equipment

4.1. Aging Testing Apparatus

For exposure to natural climatic conditions, a standard exposure rack may be utilized, as schematically presented in Figure 29 of dissertation [57]. The rack is positioned such that the exposed surface is south-facing and oriented at a specific tilt angle.

The most frequently utilized acceleration factors in accelerated aging procedures are *UV* radiation, elevated temperature, and increased humidity, which stimulate the processes of photo-oxidative, thermal, and/or hydrolytic degradation of polymer materials [56]. Specialized environmental chambers are employed that allow for alternating cycles involving various factor combinations. The requirement to control multiple variables makes this equipment technologically complex and expensive.

4.2. Tensile Testing Apparatus

In modern laboratories, tensile testing is conducted using testing machines equipped with servo-controlled loading mechanisms, which ensure high-precision loading [70, 71, 72, 73]. The stringent requirements for precision render these machines complex and high-cost. To record the force applied to the specimen, strain-gauge load cells are most commonly used, which convert the mechanical deformation of their elastic element into a proportional electrical signal.

A tensile testing system is available in the Department of Mechanics at TU – Sofia [78]. It consists of a ZD10 testing machine, a computer system, and contact extensometers for strain measurement. During system operation, it was found that a communication error occurs between the motion control module of the moving crosshead and the motor control unit. This error occurs randomly, and after multiple diagnostics, the root cause has not been identified.

Another tensile testing machine, a Zwick 1474 (Figure 36 in the dissertation), is also available in the Department of Mechanics, though its control system and load cell are non-functional.

4.3. Conclusions

Accelerated aging machines that most accurately simulate natural weathering conditions are those featuring *UV* radiation and periodic water immersion.

The aging and tensile testing apparatus is complex, specialized, and expensive. The procurement of commercial off-the-shelf systems is often economically disadvantageous. Consequently, it is practical to develop proprietary machines or to modernize existing equipment.

5. Aim and Objectives

The aim of this dissertation is TO INVESTIGATE THE INFLUENCE OF AGING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF *PA12* SPECIMENS PRODUCED BY *MJF* TECHNOLOGY.

To achieve this aim, the following objectives have been formulated:

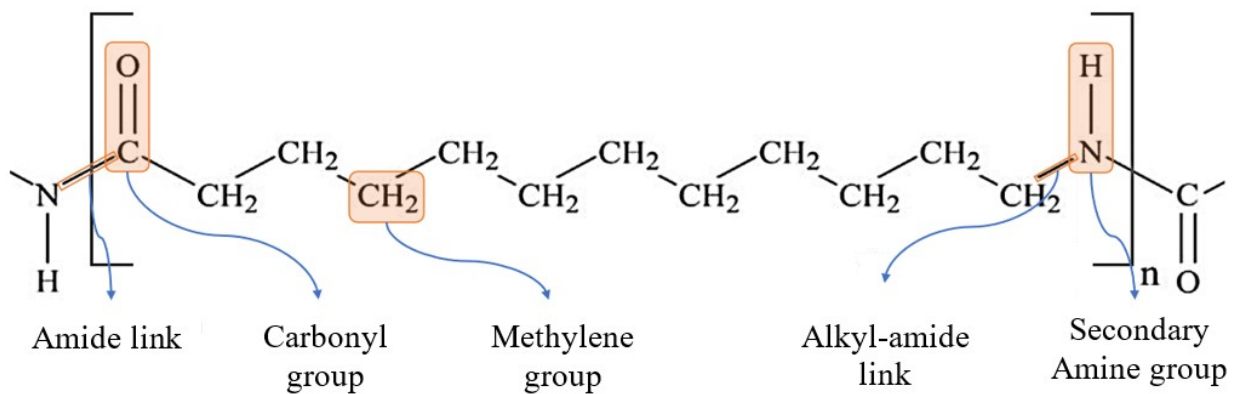
- 1) To design and fabricate an exposure rack for specimen testing under natural climatic conditions.
- 2) To design and fabricate an accelerated aging machine featuring UV radiation and periodic water immersion.
- 3) To modernize an existing tensile testing system.
- 4) To obtain specimen groups with varying degrees of aging, exposed to natural climatic conditions and accelerated aging by *UV* radiation and periodic water immersion.
- 5) To determine the mechanical properties of unaged control specimens and specimens with varying degrees of aging.
- 6) To compare and analyze the results and propose a correlation between natural aging and accelerated aging by *UV* radiation and periodic water immersion.
- 7) To propose a methodology for predicting the material degradation depth resulting from aging.

CHAPTER 2. THEORETICAL FRAMEWORK

1. PA12 Structure and Properties

The molecular chain of PA12 consists of a series of repeating monomer units containing 11 methylene groups capped by carbonyl and secondary amine groups (Figure 37). The methylene-amine bond is the most vulnerable site in the monomer, susceptible to cleavage during thermal degradation, hydrolysis, or mechanical loading.

Amide groups within the polymer chain can form bonds with amide groups in adjacent chains. Under specific chain alignments, ordered lamellar structures (crystalline regions termed crystallites) can form, which are surrounded by amorphous (disordered) regions. The concentration of these crystalline regions within the amorphous polymer matrix determines its degree of crystallinity.



Фигура 37. Structure of PA12.

The extended processing time in additive manufacturing requires the raw material to withstand prolonged high-temperature exposure and slower cooling rates. Combined, these factors lead to a higher degree of crystallinity [81, 82, 83], modifying the mechanical properties compared to conventional manufacturing methods (Table 2).

Table 2. Mechanical properties of PA12.

PA12	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %
Injection molding	45-52	275-325
MJF technology	48	15-20

Additively manufactured specimens produced via MJF technology exhibit significantly lower tensile strain at break compared to conventionally manufactured parts. These and other disparities between additively and traditionally produced components serve as factors for variations in their long-term resistance to degradation.

2. Natural Aging Mechanism

The predominant aging process in polymers is the scission and subsequent shortening of the polymer chain resulting from a variety of chemical reactions. Polymers with shorter chain lengths typically exhibit reduced strength properties and a brittle fracture mode.

All polymers contain free radicals as a consequence of the polymerization process, as well as their processing and service history. Free radicals possess the capacity to cleave the long polymer chain by abstracting various elements from it, most commonly oxygen during the oxidation process. The reaction of free radicals with oxygen generates new radical species, such as peroxides and subsequently hydroperoxides, which induce chain scission and produce numerous byproducts, including aldehydes and ketones.

External conditions such as elevated temperature, humidity, water vapor, ultraviolet light, acidic and alkaline solutions, and fuels can act as catalysts for oxidation and the accumulation of free radicals [32, 56].

A schematic of the natural aging mechanisms is shown in Figure 37.

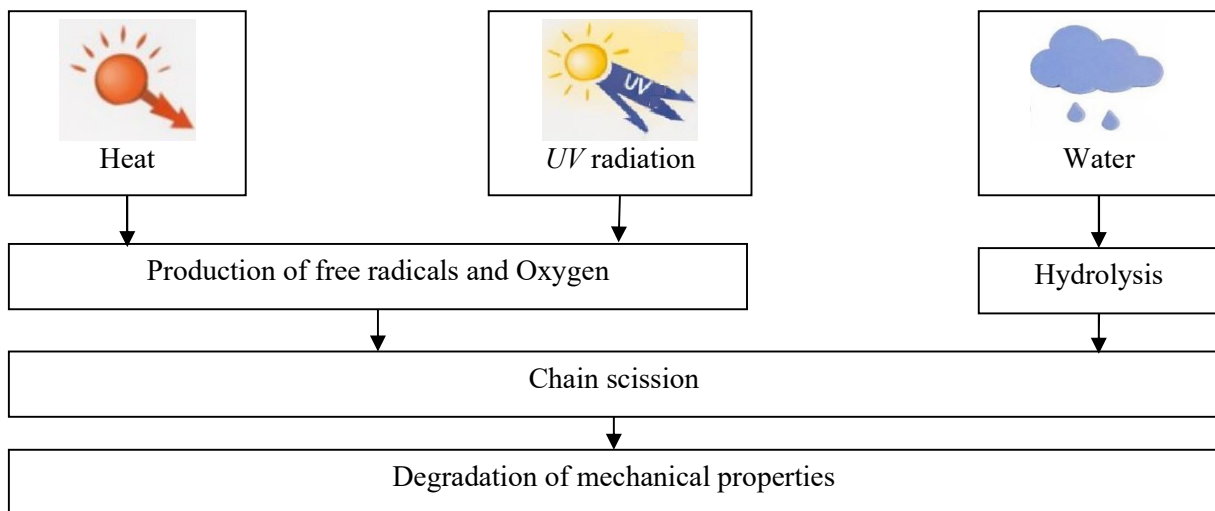


Figure 37. Natural aging mechanisms schematic [56].

The process of natural aging is dependent upon the specific climatic conditions encountered during outdoor exposure.

3. Climate Types

3.1. Köppen-Geiger Climate Classification

Climate types are classified into primary groups based on temperature and precipitation. The most widely recognized is the Köppen-Geiger classification, which divides the world into five major climate types: Tropical (A); Arid (B); Temperate (C); Continental (D); and Polar (E). The system differentiates zones first by mean temperature thresholds and subsequently by humidity levels. Each zone is further subdivided into subzones based on the monthly distribution of temperature and moisture throughout the year [85].

3.2. Climate of Bulgaria According to the Köppen-Geiger Classification

The Köppen-Geiger classification defines the climate of Bulgaria as transitional between humid continental and Mediterranean, with distinct Black Sea and mountainous zones.

In the Sofia region, where the planned natural aging testing was conducted, the climate is classified as "Mediterranean with a humid summer," featuring mean

temperatures between 0°C and 22°C, at least four months above 10°C, and relatively constant humidity across seasons.

4. *UV* radiation

4.1. Natural ultraviolet light

Ultraviolet light is electromagnetic radiation with a wavelength between 10 and 400 nm, shorter than that of visible light and invisible to the human eye, yet possessing a significant influence on life and planetary conditions. The primary source of *UV* light is the Sun; however, a large portion of its emitted spectrum is filtered by the ozone layer and the atmosphere before reaching the Earth's surface. In animals and humans, ultraviolet light can cause skin burns, whereas in polymers, it induces the accumulation of free radicals that facilitate aging processes.

4.2. Artificial Sources of Ultraviolet Light

Laboratory testing employs various artificial *UV* sources, such as gas-discharge lamps (xenon arc, metal-halide, and others), fluorescent lamps, and carbon arc lamps. Each light source covers a distinct radiation spectrum and power distribution, and these artificial sources typically differ from natural sunlight. To align the emission spectrum of artificial sources with that of the Sun, filters may be employed to attenuate excessively intense radiation at specific wavelengths.

5. Plastics. Methods of Exposure to Laboratory Light Sources: General Guidance [34]

The arrangement of specimens and light sources within the chamber must ensure that at least 70% of the irradiance reaches all specimens. If irradiance exceeds 90% for all specimens, rotation is not mandatory; however, it is still recommended to achieve maximum uniformity.

The surface temperature of the specimens depends on the amount of absorbed radiation, the emissivity of the specimen, the rate of thermal conductivity between the specimen and its holders, and the convection between the specimen and the chamber air.

Instead of measuring the temperature of each individual specimen, the standard permits the use of a black standard thermometer (BST) or black panel thermometer (BPT) to monitor and control the chamber temperature. This sensor must be mounted in the same plane and with the same orientation as the specimens to receive the same irradiance.

The shape, dimensions, and quantity of the specimens are determined by the specific testing standard applied after the ISO 4892 procedures. If the testing method does not specify the number of specimens, it is recommended to prepare a minimum of three specimens of each material for every exposure interval.

When performing tests to determine the mechanical properties of exposed specimens, they must be appropriately conditioned.

6. Plastics. Methods of Exposure to Laboratory Light Sources. Xenon-arc Sources [35]

The light source consists of one or more xenon-arc lamps, which emit radiation extending from below 270 nm through the ultraviolet and visible regions into the infrared spectrum.

To simulate daylight filtered through window glass, specific filters must be used to eliminate ultraviolet radiation with wavelengths shorter than 310 nm. Additionally, daylight filters may be employed to remove infrared radiation, thereby preventing unrealistic specimen heating that could induce thermal degradation not typically observed during outdoor exposure.

Table 6 outlines the exposure cycles utilizing temperature control via a black-panel thermometer and the application of a window glass filter.

Table 6. Exposure cycles with black-panel thermometer and window glass filter.

Cycle №	Exposure period	Irradiance		Black-panel temperature °C	Chamber temperature °C	Relative humidity %
		300-400 nm W/m ²	420 nm W/(m ² .nm)			
1	Continuously dry	50±2	1,10±0,02	63±3	38±3	50±10
2	Continuously dry	50±2	1,10±0,02	89±3	65±3	20±10
3	Continuously dry	50±2	1,10±0,02	63±3	–	–
4	Continuously dry	50±2	1,10±0,02	89±3	–	–

7. Plastics. Determination of Tensile Properties [59]

7.1. Terms and definitions

7.1.4. Tensile strength (σ_m) – stress at the first local maximum observed during a tensile test.

7.1.5. Tensile stress at x% strain (σ_x) – stress at which the strain, ε , reaches the specified value x%. This is useful if the stress-strain curve does not exhibit a yield point.

7.1.6. Tensile stress at break (σ_b) – stress at which the specimen breaks.

7.1.8. Tensile strain at break (ε_b) – strain at the last recorded data point before the stress is reduced to less than or equal to 10% of the strength if the break occurs prior to yielding

7.1.9. Tensile strain at strength (ε_m) – strain at which the tensile strength is reached.

7.1.11. Tensile modulus of elasticity (E) – slope of the stress/strain curve $\sigma(\varepsilon)$ in the interval between the two strains $\varepsilon_1 = 0,05\%$ and $\varepsilon_2 = 0,25\%$.

7.2. Test Specimens

The shape and dimensions of the specimens are determined according to the relevant part of ISO 527 for the material under test.

At least five specimens must be tested for each required testing orientation.

7.3. Testing Parameters

The test speed is regulated according to the relevant material standard. In the absence of such information, the test speed shall be agreed upon by the interested parties.

8. Metallic materials. Tensile testing. Method of test at room temperature [60]

8.2. Terms and definitions

8.2.1. Original gauge length (L_o) – gauge length of the part of the test piece with a constant cross-sectional area before application of force.

8.2.2. Final gauge length (L_u) – gauge length of the part of the test piece with a constant cross-sectional area after fracture of the test piece.

8.2.4. Percentage elongation after fracture (A) – permanent elongation of the gauge length after fracture ($L_u - L_o$), expressed as a percentage of the original gauge length (L_o).

8.2.5. Extensometer gauge length (L_e) – initial gauge length of the extensometer used for measurement of extension.

8.2.6. Extensometer percentage extension (e) – extension measured by an extensometer, expressed as a percentage of the extensometer gauge length (L_e).

8.2.7. Percentage total extension at fracture (A_t) – total extension (elastic extension plus plastic extension) at the moment of fracture, expressed as a percentage of the extensometer gauge length (L_e).

8.2.9. Proof strength, plastic extension (R_p) – stress at which the plastic extension is equal to a specified percentage of the extensometer gauge length (L_e). A suffix is added to the subscript to indicate the prescribed percentage, e.g. $R_{p0,2}$.

8.2.10. Proof strength, total extension (R_t) – stress at which total extension (elastic extension plus plastic extension) is equal to a specified percentage of the extensometer gauge length (L_e). A suffix is added to the subscript to indicate the prescribed percentage, e.g. $R_{t0,5}$.

8.3. Testing rate

In the elastic range and up to the yield strength, the stress rate shall be within the limits presented in Table 7.

After determination of the required yield/proof strength properties, the test rate may be increased to a strain rate no greater than $0,008 \text{ s}^{-1}$.

Table 7. Stress rate.

Modulus of elasticity of the material, MPa	Stress rate, MPa.s ⁻¹	
	minimum	maximum
< 150 000	2	20
≥ 150 000	6	60

If only the tensile strength of the material is required, the strain rate shall not exceed $0,008 \text{ s}^{-1}$ throughout the test.

8.4. Determination of proof strength, plastic extension by extensometer

Proof strength at prescribed plastic extension by extensometer (R_p) is determined from the stress-strain curve by drawing a line parallel to the linear portion of the curve and at a distance from it equivalent to the prescribed plastic percentage extension e_p , e.g. 0,2%. The point at which this line intersects the curve gives the stress corresponding to the desired proof strength plastic extension. The latter is obtained by dividing this force by the original cross-sectional area of the test piece. A suffix is added to the subscript to indicate the prescribed percentage, e.g. $R_{p0,2}$.

8.5. Determination of proof strength, total extension by extensometer

Proof strength at prescribed total extension by extensometer (R_t) is determined on the stress-strain by drawing a line parallel to the ordinate axis curve and at a distance from this equivalent to the prescribed total percentage extension e_t , e.g. 0,5%. The point at which this line intersects the curve gives the stress corresponding to the desired proof strength.

8.6. Determination of the percentage total extension at fracture

If the parallel length is significantly greater than the original gauge length (L_0), a series of overlapping gauge lengths may be marked. The percentage elongation after fracture (A) is calculated using the following relationship:

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} 100, \% \quad (7)$$

For non-proportional test pieces, the symbol A should be supplemented by a subscript indicating the original gauge length used.

CHAPTER 3. DESIGN, FABRICATION, AND MODERNIZATION OF AGING AND TENSILE TESTING EQUIPMENT

1. Design and Fabrication of an Exposure Rack for Specimen Testing under Natural Climatic Conditions

1.1. Design and Fabrication of the Rack

The configuration illustrated in Figure 45 was chosen based on technical references [57]. The mounting grid (2) accommodates 20 samples in a 4x5 array. It is attached to the main frame using shafts (4) supported by bearing bushings (5). This rotational coupling allows the grid to pivot around its longitudinal axis, promoting consistent environmental exposure across all sample surfaces.

1.2. Natural Weathering Test Protocol using the fabricated rack

1.2.2. The exposure rack shall be positioned in a suitable location such that the exposed surfaces are south-facing. The site must ensure that no shadows fall on the specimens during daylight hours and that no artificial light sources affect them during the night.

1.2.3. Mount the test specimens into the exposure rack.

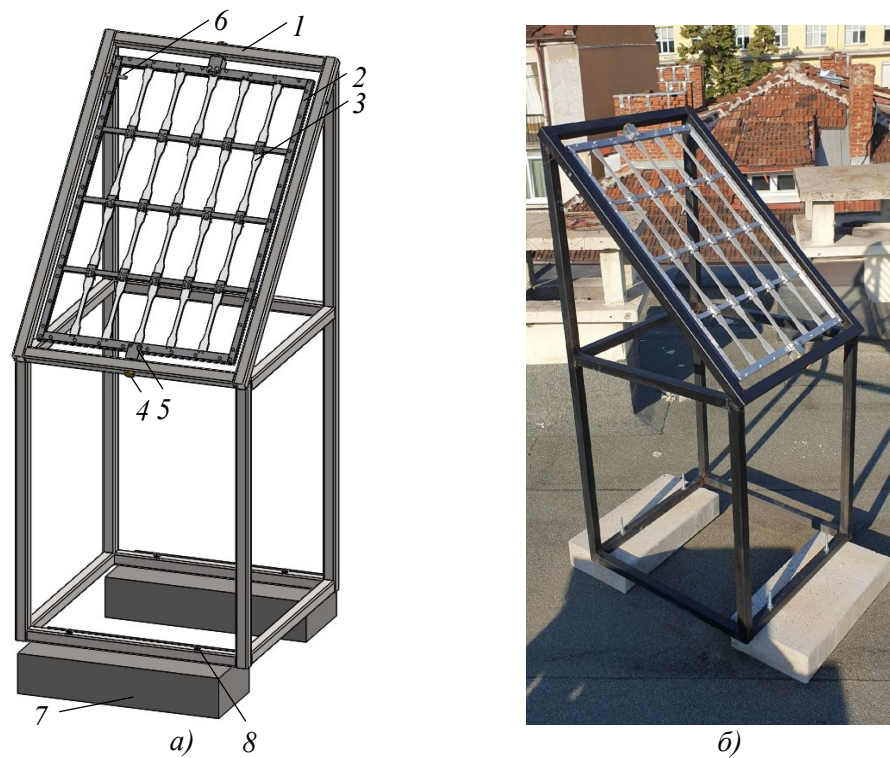


Figure 45. Natural aging exposure rack: a) 3D model of the designed rack; b) Photograph of the fabricated rack..

1.2.4. Initiate the aging test.

The test shall commence at the beginning of a calendar season. Every 7 days, the mounting grid of the rack is to be rotated 180° around its longitudinal axis to achieve uniform aging of the specimen surfaces.

The duration of exposure shall be no less than 1 year and no more than 5 years, unless otherwise specified in the testing program or material standards. Intermedi-

ate testing of the specimens shall be performed every season, with other evaluations conducted at least once per year.

Specimens from the final testing interval must be conditioned for at least 86 hours following their removal from the rack [33].

2. Design and Fabrication of an Accelerated Aging Machine utilizing *UV* Radiation and Periodic Water Immersion

2.1. Machine Design

Utilizing research from the Department of Mechanics (TU – Sofia) and technical references [34, 35], the assembly shown in Figure 46 was constructed. The machine is divided into four modules: the drive mechanism, upper and lower chambers, and a specimen holder (cassette).

2.2. Machine Control System

A block diagram of the machine control system is shown in Figure 51. Via the drive mechanism, the specimen cassette is transferred from the upper chamber, where it undergoes *UV* irradiation, to the lower chamber, where it is immersed in distilled water, and vice versa.

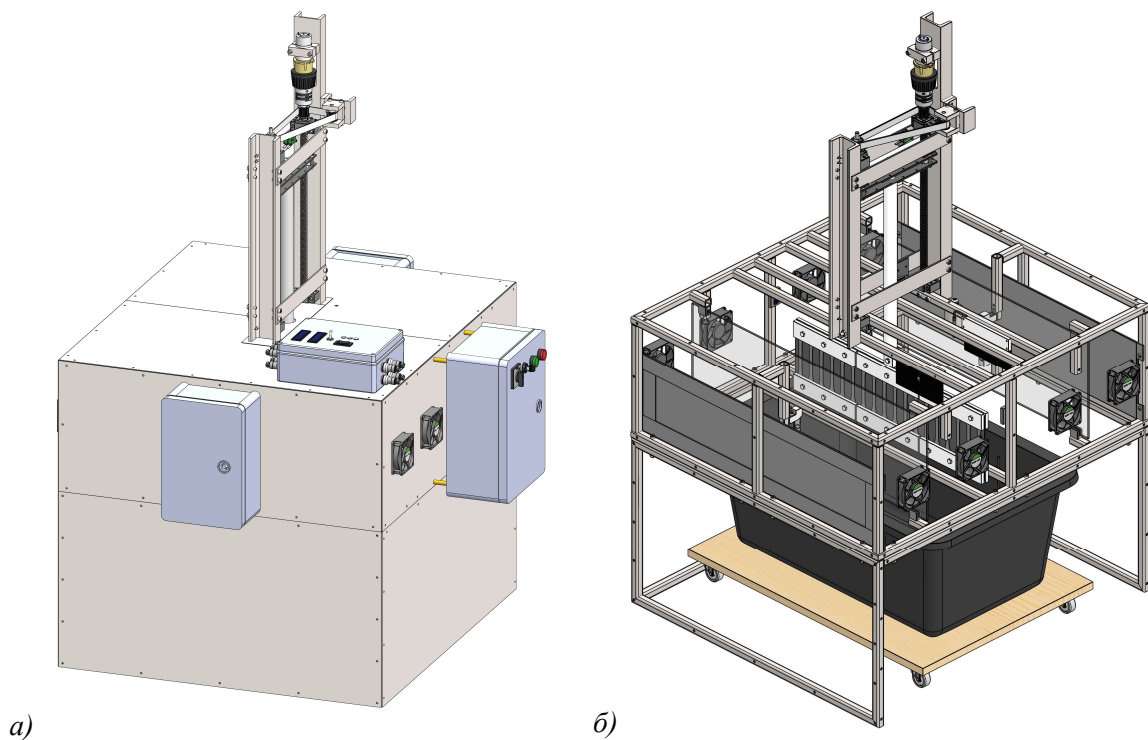
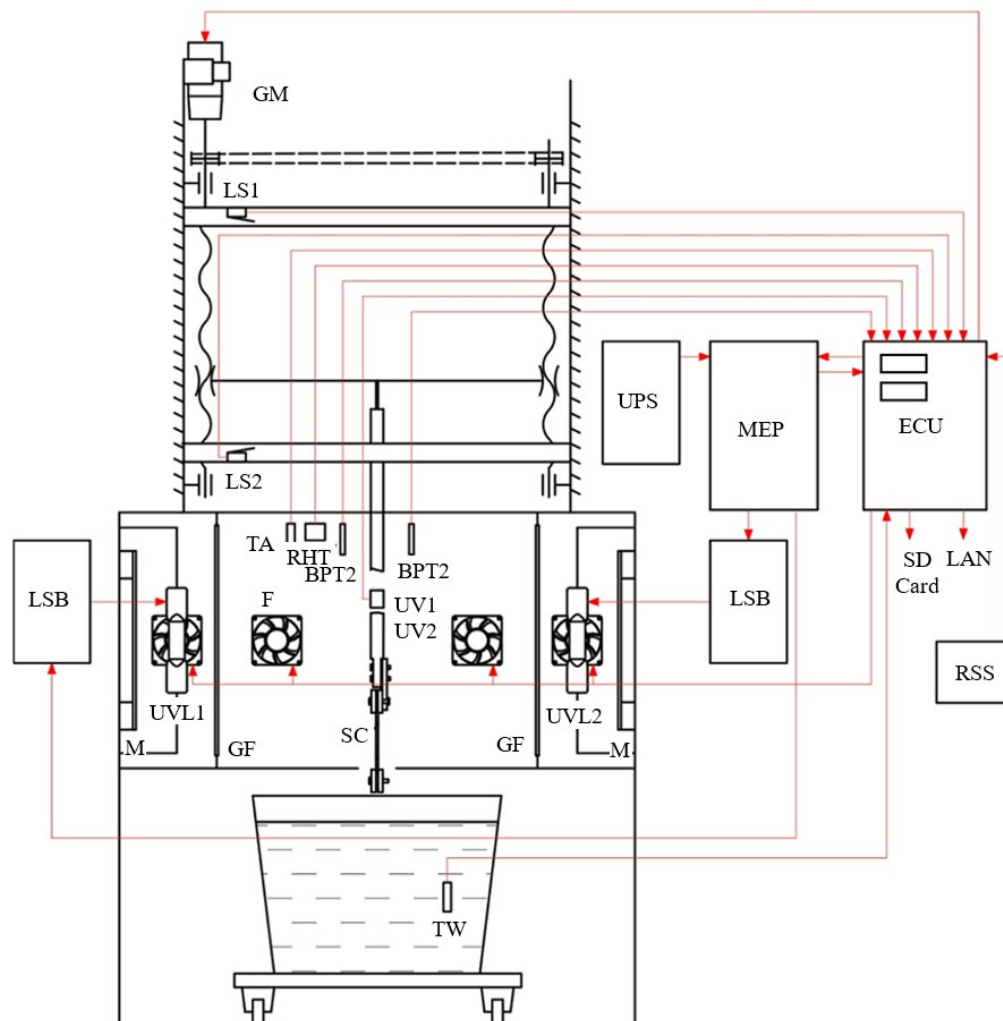


Figure 46. 3D model of the machine: a) with enclosure; b) without enclosure.

The machine is managed by an Electronic Control Unit (*ECU*) based on a programmable microcontroller. The microcontroller is programmed using a personal computer equipped with the test stand management software. This software allows for the configuration of *UV* exposure and water immersion durations. Additionally, the temperature setpoints for the black-panel thermometers, which trigger the activation and deactivation of the cooling fans, are also specified.



Фигура 51. Block diagram of the machine control system:

ECU – electronic control unit; BPT1, BPT2 – black-panel thermometers; RHT – relative humidity and temperature sensor; TA – air temperature sensor; TW – water temperature sensor; LS1, LS2 – limit switches; GM – gear motor; SC – specimen cassette; MEP – main electrical panel; LSB – lamp starter blocks; UVL1, UVL2 – lamps; F – fans; RSS – remote shutdown switch for the lamps; GF – window glass filters; M – aluminum sheet mirrors; UPS – uninterruptible power supply; SD card – non-volatile memory; LAN – internet connection.

The Electronic Control Unit (ECU) acquires data from an array of integrated sensors, including:

- black-panel thermometers (*BPT1* and *BPT2*);
- relative humidity and temperature sensor (*RHT*);
- air temperature sensor (*TA*);
- water temperature sensor (*TW*);
- *UV* irradiance sensors (*UV1* and *UV2*);
- Limit switches (*LS1* and *LS2*);
- Remote shutdown switch (*RSS*).

Sensor readings and timestamps are displayed on the *ECU* controller screen. All acquired data is logged to an *SD card* and is also accessible remotely over a *LAN* connection.

The machine is equipped with a remote shutdown switch (*RSS*) for the lamps. This is necessary so that the lamps can be turned on and off without personnel present in the room where the chamber is located. Continuous operation of the machine is ensured by an independent power supply via a *UPS*

2.3. Conclusion

An original construction of a machine for accelerated aging via *UV* radiation and periodic water immersion has been developed. The machine is characterized by a relatively simple and reliable construction, as well as low cost. Figure 52 presents photographs of the fabricated machine. Preliminary testing demonstrates that the machine complies with the specifications of the ISO 4892-1 and ISO 4892-2 standards.



Figure 52. Photographs of the fabricated machine.

3. Modernization of an existing tensile testing system

3.1. System design

To perform mechanical tensile testing while monitoring and recording all essential variables, the following elements are required:

- Testing machine – such a defective Zwick machine is present in the Department of Mechanics at the Technical University – Sofia. The machine needs to be repaired and upgraded. The modernization is detailed below.
- Device for measuring longitudinal strain – a Schenck (Germany) extensometer for measuring longitudinal strain is available in the "Mechanics" Department. The extensometer is described below.
- Tensile testing system control – includes an electronic control unit for the testing machine and a personal computer. The system is described below.

3.3. Modernization of Zwick 1474 testing machine

A new strain-gauge load cell, operating in tension, was installed. The load cell is calibrated according to the EN ISO 376:2011 standard [98].

A linear encoder for displacement measurement was mounted on the right column of the testing machine. The encoded range is from 0 to 1500 mm.

3.4. Extensometer for longitudinal deformation measurement

Figure 54 shows a CAD model of a longitudinal extensometer by Schenck. This device is calibrated according to EN ISO 9513:2012 requirements [99].

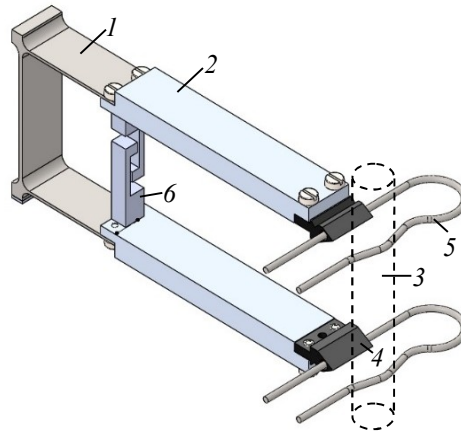


Figure 54. CAD model of the Schenck longitudinal extensometer: 1 – elastic (flexure) element; 2 – sensor arms; 3 – test specimen; 4 – knife edges; 5 – spring clips; 6 – travel stop.

3.5. Control System

A schematic diagram of the implemented control system is shown in Figure 55.

The Electronic Unit (*EU*) features internal memory for recording measured variables (setpoint and actual force, longitudinal and transverse strain, and moving crosshead displacement). The following parameters are configured via the *EU* keypad:

- Calibration values for the measurement channels;
- Operating mode – control by force, displacement, or time;
- Loading profile – trapezoidal, sinusoidal, or triangular. For each profile, the following can be defined: number of cycles; initial, final, and peak load values; loading rate (kg/min or mm/min); and durations for loading, dwell (hold), and unloading;
- Data logging interval for the measured variables.

3.6. Conclusion

A modern tensile testing system has been developed. It facilitates control via force, displacement, or time. Various loading profiles can be implemented, including trapezoidal, sinusoidal, and triangular waveforms. The measured variables are recorded and visualized on a computer using specialized software. Photographs of the modernized system are presented in Figure 57.

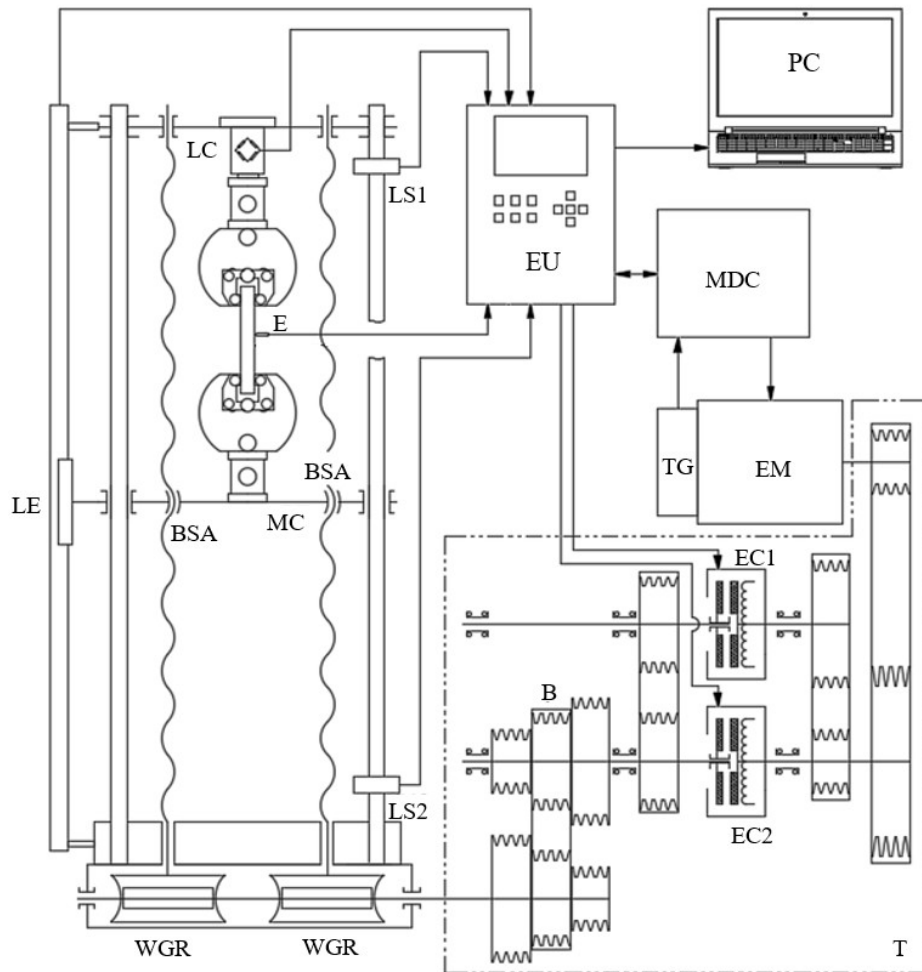


Figure 55. New control system for the Zwick testing machine: LC – Load cell; E – Extensometer; LE – Linear encoder; EU – Electronic unit; LS1 and LS2 – Limit switches; EM – Electric motor; MDC – Motor drive controller; TG – Tachogenerator; T – Transmission; EC1 and EC2 – Electromagnetic clutches; B – Drive belt; WGR – Worm gear reducers; BSA – Ball screw assemblies; MC – Moving crosshead; PC – Personal computer.

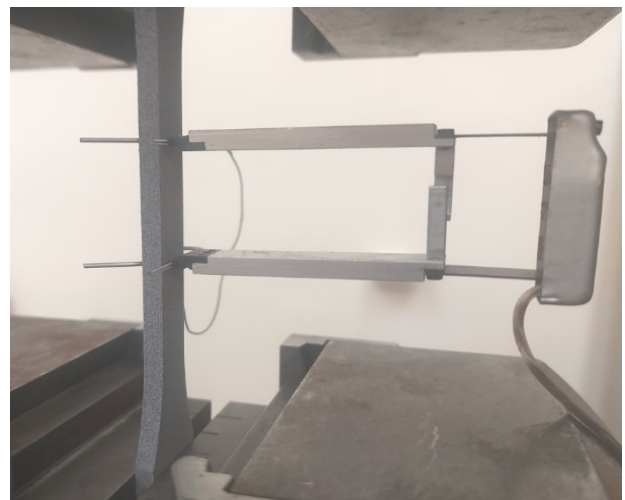


Figure 57. Photographs of the modernized tensile testing system.

CHAPTER 4. EXPERIMENTAL RESEARCH AND RESULTS

1. Test Specimens

A total of 60 ISO 527-2 specimens were produced via Multi Jet Fusion on an HP Jet Fusion 4200 system. The material used was 80% recycled and 20% virgin PA12 (HP 3D High Reusability PA12). The specimens were produced with a layer height of 80 μm in a balanced operating mode and were allowed to cool naturally without process acceleration. To minimize internal thermal stress buildup during the build process, all specimens were orientated, with the cross-section in the xz plane and a 20° tilt around the y -axis.

2. Aging Test

2.1. Exposure of Specimens to Natural Climatic Conditions

The testing was conducted using the fabricated natural aging exposure rack, following the methodology described in Section 1 of Chapter 3.

The rack was positioned on the rooftop of a residential building in the center of Sofia, oriented toward the south.

The total duration of the test was 3 years, involving 25 specimens. The testing schedule is detailed in Table 8, while Table 9 of the dissertation presents the specific environmental parameters recorded for each month of exposure [93].

Table 8. Testing schedule.

Specimen row №	Specimen №	Period	Duration (years)
1	1, 2, 3, 4, 5	21.06.2020÷21.09.2020	0,25
	6, 7, 8, 9, 10	21.09.2020÷21.09.2021	1
2	11, 12, 13, 14, 15	21.06.2020÷21.06.2022	2
3	16, 17, 18, 19, 20	21.06.2020÷21.12.2022	2,5
4	21, 22, 23, 24, 25	21.06.2020÷21.06.2023	3

2.2. Exposure of Test Specimens in the Accelerated Aging Machine utilizing UV Radiation and Periodic Water Immersion

The test was conducted using the custom-fabricated accelerated aging machine employing UV radiation and periodic water immersion, following the operational methodology detailed in Section 2 of Chapter 3.

The total duration of the test was 6 weeks (42 days), during which 18 specimens were tested.

Table 10 outlines the testing program, while Table 11 of the dissertation presents the specific environmental parameters recorded for each week of exposure.

Table 10. Testing schedule.

Specimen row №	Specimen №	Period	Duration (days)
1, 2, 3, 4, 5, 6	04.11.2024÷18.11.2024	2	14
7, 8, 9, 10, 11, 12	04.11.2024÷02.12.2024	4	28
13, 14, 15, 16, 17, 18	04.11.2024÷16.12.2024	6	42

3. Tensile Testing

3.1. Tensile Testing of Unaged Specimens

The testing was performed using the modernized tensile testing system, following the operational methodology detailed in Section 3 of Chapter 3.

Preliminary tests were conducted to establish the loading rate. It was determined that at a specified loading rate of 55 kg/min, the strain rate in the linear region is approximately 1% of the gauge length per minute.

Five specimens were subjected to tensile testing at the specified loading rate of 55 kg/min. The resulting stress-strain curves are presented in Figure 66. The figure includes only the curves for specimens that fractured within the extensometer gauge length.

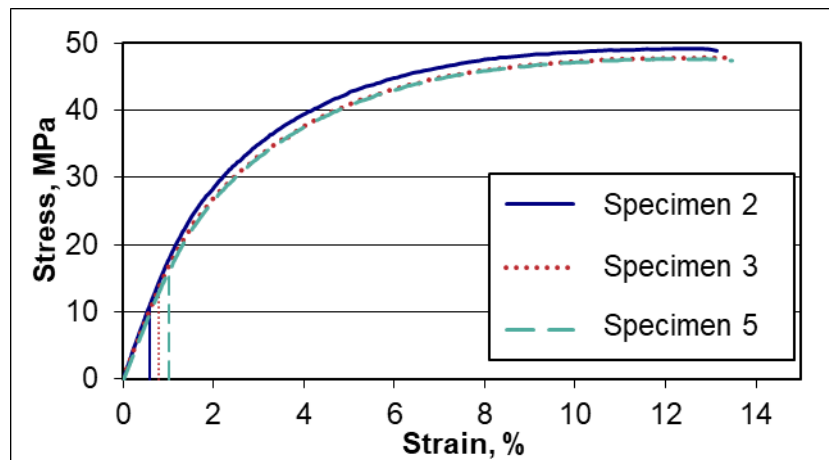


Figure 66. Stress-strain curves of unaged specimens.

The determined mechanical properties are presented in Table 12 of the dissertation. The final column provides the elastic strain values of the specimens that fractured within the extensometer gauge length (the determined mean value is 6,2%). From the obtained stress-strain curves (Figure 66), it follows that the linear elastic strains fall within the range of 0,6% ÷ 1,0%. Consequently, significant non-linear elastic deformations are present. Therefore, it is not possible to determine the proof strength for a specified plastic extension according to BDS EN ISO 6892-1:2020 [60].

Consequently, a new methodology is required to define the proof strength at a specified total extension that corresponds to the proof strength for a specified plastic extension for polymer materials exhibiting large non-linear elastic deformations.

3.2. Methodology for Determining the Proof Strength of Polymer Materials with Significant Non-linear Elastic Deformations

3.2.3. The specimen is subjected to incremental (stepwise) loading and unloading. Each step is characterized by a maximum tensile force F_j and its corresponding stress σ_j . After each unloading phase, a zero-load state is maintained until the non-linear elastic deformations have fully dissipated. The first step utilizes a stress value that results in a residual extensometer strain of less than 0,1%. The second step aims to achieve a residual strain of approximately 0,1%. Following the third step,

the residual strain should not significantly exceed 0,2%; if it remains below this threshold, an additional loading step is performed. Preliminary tests are conducted to determine approximate values for σ_j .

3.2.4. For each step, a stress-strain curve is plotted (Figure 68) to determine the residual extensometer strain $\varepsilon_{p,j}$.

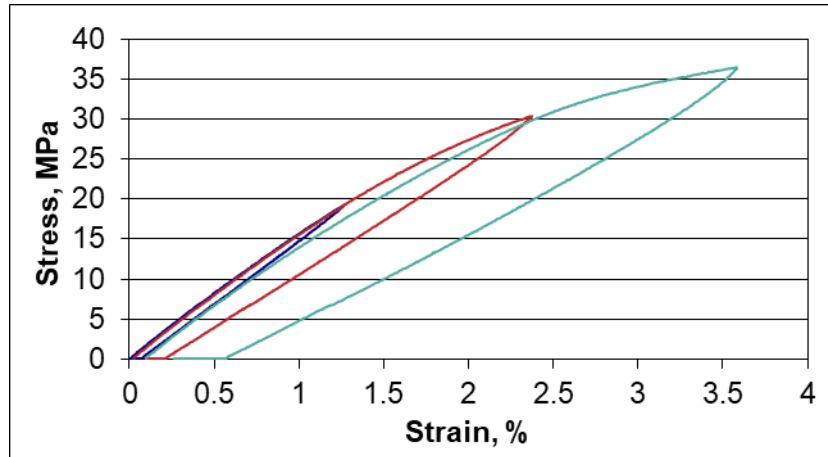


Figure 68. Stress-strain curves of each incremental loading and unloading.

3.2.5. A graphical relationship is established between σ_j and $\varepsilon_{p,j}$ (Figure 69). From this relationship, the proof strength for a specified plastic extension $\sigma_{p0,2,i}$ (corresponding to $\varepsilon_{p,j} = 0,2\%$) is determined.

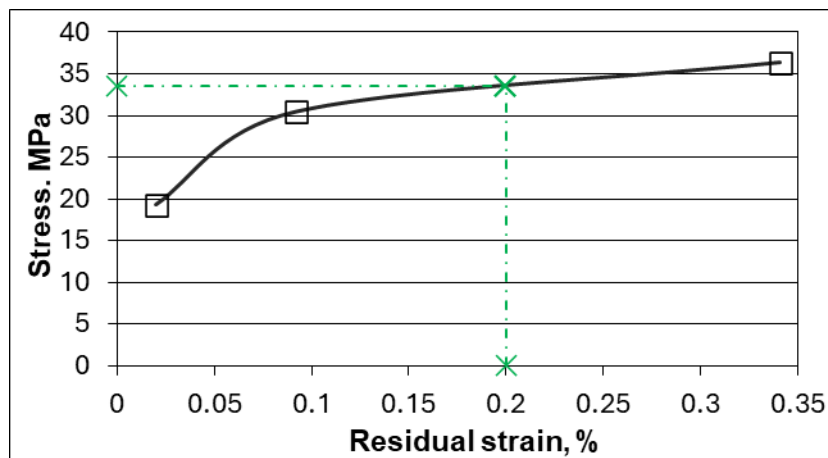


Figure 69. Plot of stress σ_j versus residual strain $\varepsilon_{p,j}$.

3.2.6. The mean value of $\sigma_{p0,2}$ is calculated.

3.2.7. Using the stress-strain curves generated in Section 3.1 of this chapter, the total extension values $\varepsilon_{t,i}$ corresponding to $\sigma_{p0,2}$ are identified.

3.2.8. The mean value of the total extension ε_t is determined. This value corresponds to the sought proof strength for a specified total extension σ_t .

3.3. Baseline proof strength determination of unaged specimens

Five unaged samples were tested at a loading/unloading rate of 55 kg/min. Data analysis confirms that the proof strength at 2,5% total extension ($\sigma_{t2,5}$) correlates directly with the 0,2% plastic offset proof strength ($\sigma_{p0,2}$).

The parameter $\sigma_{2,5}$ will be used in subsequent aged-specimen evaluations to establish a correlation factor between natural weathering and accelerated UV/immersion cycles.

3.4. Tensile Testing of Specimens Exposed to Natural Climatic Conditions

The testing was conducted using the modernized tensile testing system.

Twenty-five specimens were tested at a specified loading rate of 55 kg/min.

Figure 70 presents one representative stress-strain curve for each aging duration where fracture occurred within the extensometer gauge length. For comparison, a stress-strain curve for an unaged specimen (0 years) is also shown.

The values of the determined mechanical properties are detailed in Table 14 of the dissertation.

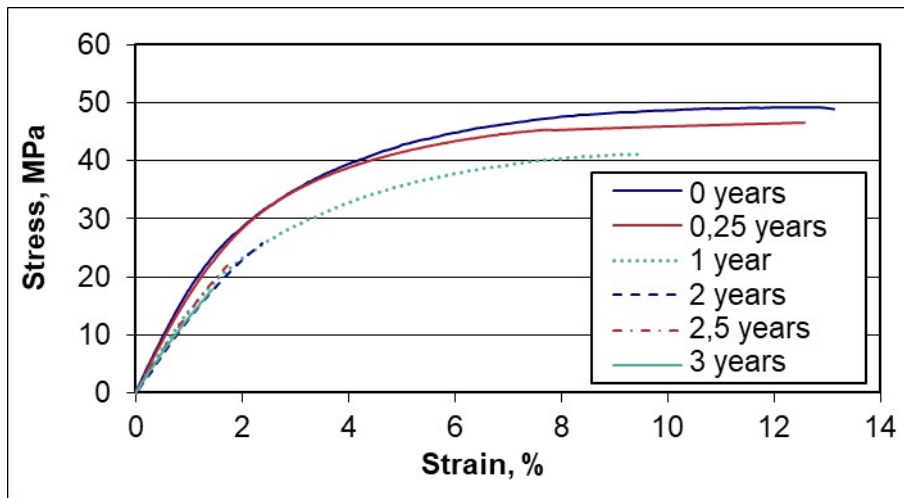


Figure 70. Stress-strain curves of naturally aged specimens.

Figure 71 presents the plots of the reduction in tensile strength σ_m and strain at tensile strength ϵ_m as a function of time.

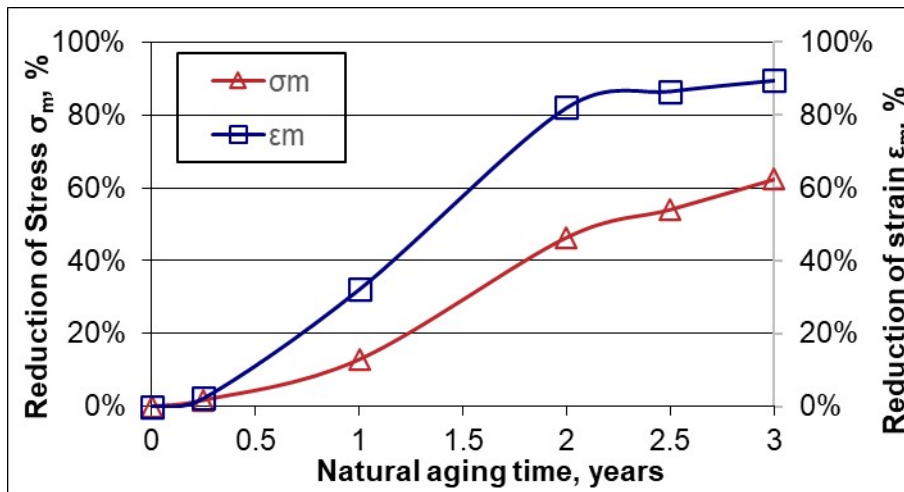


Figure 71. Plots of the reduction in σ_m and ϵ_m as a function of time.

Initially, the impact of aging is negligible – after 0.25 years, σ_m decreases by only 1,7% and ϵ_m by 2,2%. Subsequently, the influence of aging intensifies – by the 1-year mark, σ_m drops by 12,9% and ϵ_m by 32,1%. Following the second year, a sharp decline in tensile strength occurs as the material becomes brittle – σ_m de-

creases by 46,5% and ε_m by 82,1%, reaching values below 2,5%. Consequently, the stress at 2,5% strain ($\sigma_{2,5}$) cannot be utilized to establish a correlation between natural and accelerated aging. A decision was made to use tensile strength (σ_m) instead. After the second year, the rate of degradation slows – at 2,5 and 3 years, σ_m decreases by 54,2% and 62,5%, respectively, while ε_m drops by 86,6% and 89,6%.

This behavior is attributable to the chemical aging mechanisms of the material. In semi-crystalline polymers like PA12, the dense crystalline regions are resistant to the penetration of aging agents, resulting in the slow initial formation of hydroperoxide groups. This explains the minimal change in mechanical properties during the early stages. Once a critical mass of hydroperoxides accumulates – primarily at the surface – the aging process accelerates. During each subsequent heating and UV exposure cycle, existing hydroperoxides break down, generating high concentrations of free radicals that induce further chain scission. When the polymer surface oxidizes, a degraded layer forms rapidly, leading to a precipitous loss of mechanical integrity. This layer then acts as a barrier, limiting UV penetration to the inner layers and slowing the overall rate of aging.

3.5. Tensile testing of specimens exposed to UV radiation and periodic water immersion via the accelerated aging machine

Testing was conducted using the modernized tensile testing system.

Eighteen specimens were tested at a specified loading rate of 55 kg/min.

Figure 72 presents representative stress-strain curves for each aging duration where fracture occurred within the extensometer gauge length. For comparison, a stress-strain curve for an unaged specimen (0 days) is also included.

The values of the determined mechanical properties are detailed in Table 15 of the dissertation.

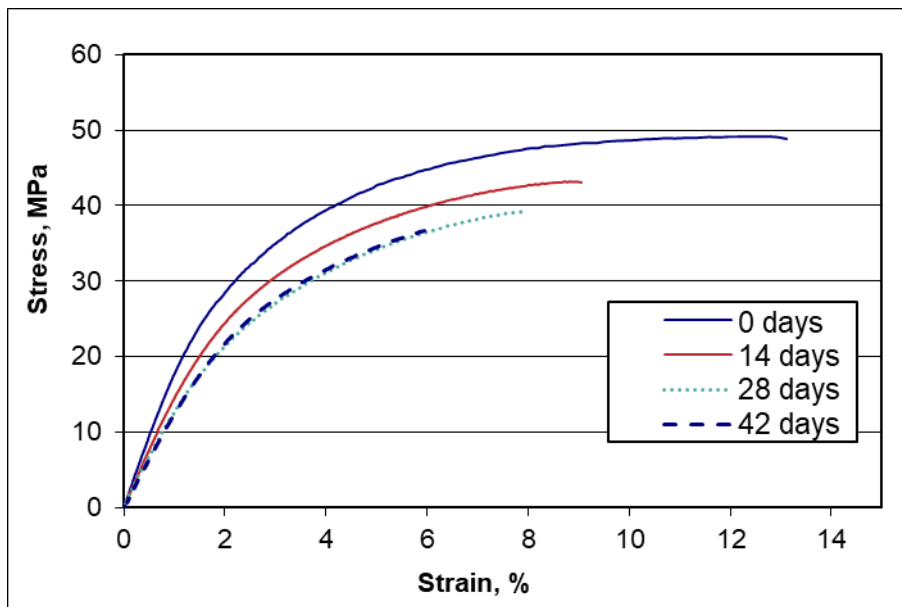


Figure 72. Stress-strain curves of specimens exposed to UV radiation and periodic water immersion via the accelerated aging machine.

Figure 73 presents the plots of the reduction in tensile strength σ_m and strain at tensile strength ε_m as a function of time.

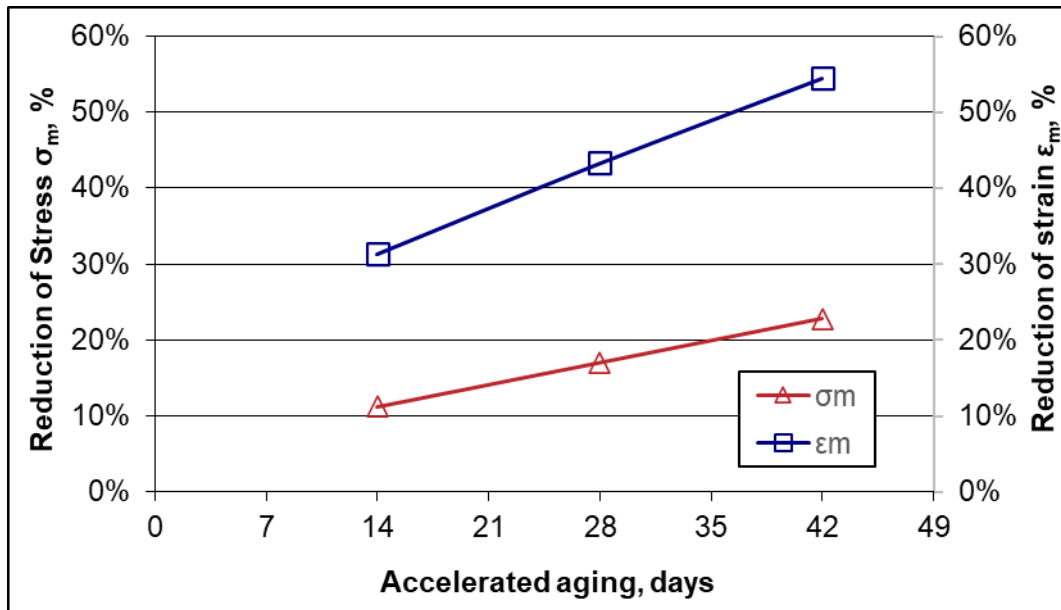


Figure 73. Plots of the reduction in σ_m and ϵ_m as a function of time.

After 14, 28, and 42 days, σ_m decreased by 11,2%, 17,0%, and 22,8%, respectively, while ϵ_m decreased by 31,3%, 43,3%, and 54,5%. Throughout the investigated accelerated aging period, the reduction in both σ_m and ϵ_m remained linear.

4. Correlation between natural aging and accelerated aging via *UV* radiation and periodic water immersion

Table 16 provides a summary of the results obtained from the tensile tests.

The tensile strength (σ_m) data for both the unaged control specimens and those subjected to natural aging were used to construct a graphical relationship between natural aging time (t_1) and tensile strength (σ_m) (Figure 74). From this plot, the natural aging time values (t_1) were determined for tensile strengths of 42,8 MPa, 40,0 MPa, and 37,2 MPa. These specific stress levels correspond to the accelerated aging times (t_2) of 14 days, 28 days, and 42 days, respectively.

Table 16. Mechanical properties of PA12 specimens derived by MJF, unaged and at various stages of natural and accelerated aging.

Specimens	Aging time t	ϵ_m, ϵ_B %	σ_m, σ_B MPa
Unaged	0	13,4	48,2
Naturally aged	0,25 years	13,1	47,4
	1 year	9,1	42,0
	2 years	2,4	25,8
	2,5 years	1,8	22,1
	3 years	1,4	18,1
Aged via <i>UV</i> radiation and periodic water immersion	14 days	9,2	42,8
	28 days	7,6	40,4
	42 days	6,1	37,2

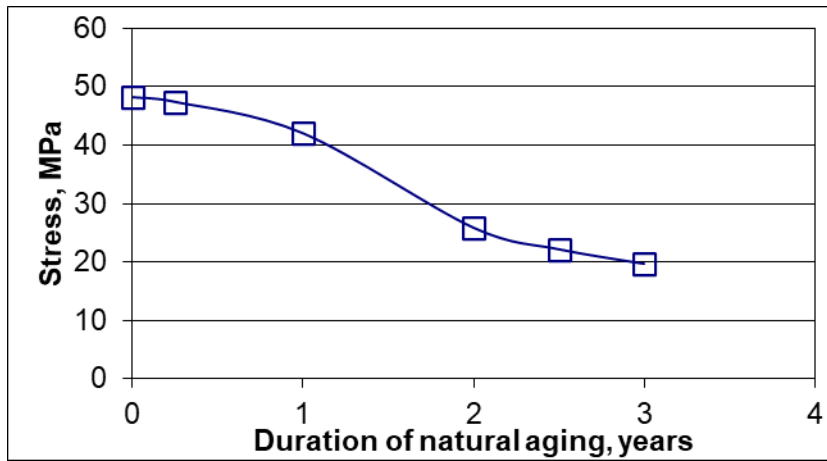


Figure 74. Plots of the reduction of σ_m versus natural aging time t_1 .

The obtained results for t_1 and t_2 were utilized to construct a graphical relationship between the natural and accelerated aging times (Figure 75).

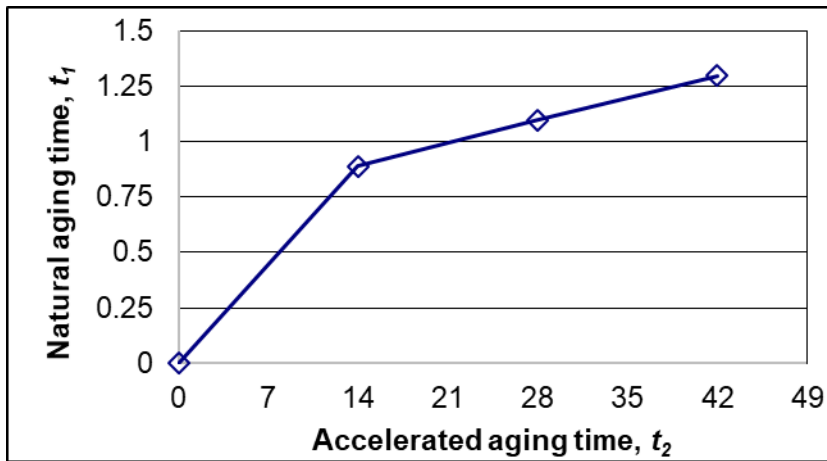


Figure 75. Graphical relationship between the natural aging time t_1 and the accelerated aging time t_2 via UV radiation and periodic water immersion.

5. Methodology for Determining the Material Degradation Depth Δa resulting from Natural Aging via Tensile Testing

The following key considerations are utilized:

- Chemical modification occurs primarily near the surface of the material. It is assumed that a degraded layer of depth Δa forms adjacent to the material surface (Figure 76).

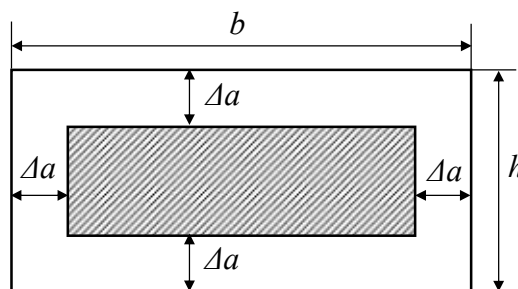


Figure 76. Material degradation depth Δa resulting from aging.

- The tensile strength of the remaining (core) material remains unchanged by the aging process:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A} = \frac{F_{m,a}}{A_a}, \quad (9)$$

$$\Rightarrow A_a = (b - 2\Delta a)(h - 2\Delta a) = \frac{F_{m,a}}{\sigma_m},$$

$$\Rightarrow \Delta a = \frac{1}{4} \left[(b+h) - \sqrt{(b-h)^2 + 4 \frac{F_{m,a}}{\sigma_m}} \right], \quad (10)$$

where A and σ_m are the cross-sectional area and tensile strength of the unaged specimen, respectively, while A_a and $F_{m,a}$ represent the cross-sectional area and the force corresponding to the tensile strength of the aged specimen.

Equation (10) facilitates the application of the following methodology for determining the material degradation depth Δa :

5.1. Fabricate flat test specimens from the studied material with a width b and thickness h within their parallel (gauge) length.

5.2. Subject a portion of the specimens to the aging process.

5.3. Perform tensile testing on the unaged specimens to determine the tensile strength σ_m . Test a minimum of five specimens and average the results.

5.4. Perform tensile testing on the aged specimens to determine the force $F_{m,a}$. Test at least five specimens for each aging duration and average the results. If significant scatter is observed in the data, increase the number of test specimens.

5.5. Determine Δa . using Equation (10).

6. Predicting the material degradation depth Δa resulting from natural aging.

The methodology developed in the previous section was applied using the tensile test results of naturally aged specimens. These results are presented in Table 18.

The obtained values for Δa were used to construct a graphical relationship between natural aging time and the material degradation depth (Figure 77). From this plot, the degradation depth Δa can be forecast. This predictive data can then be used to estimate the impact of natural aging on the tensile strength of structural elements with various cross-sectional geometries.

Table 18. Determination of material degradation depth Δa resulting from natural aging.

b mm	h mm	F_m N	σ_m MPa	t_1 years	$F_{m,a}$ N	Δa mm
10	4	1928	48,2	0	-	0
				0,25	1896	0,024
				1	1680	0,189
				2	1032	0,743
				2,5	884	0,886
				3	724	1,049

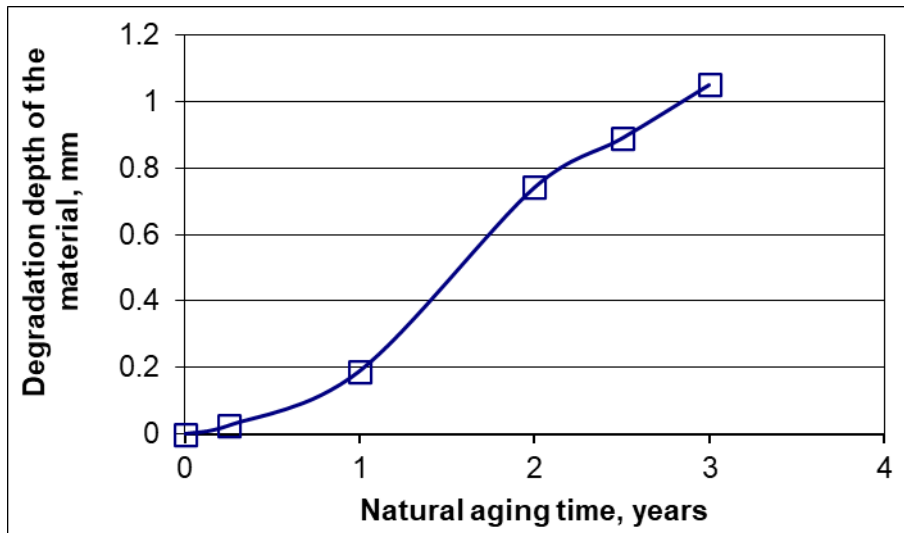


Figure 77. Plot of the increase in the material degradation depth Δa versus natural aging time t_1

7. Predicting the Influence of Natural Aging on the Tensile Strength of Structural Elements with Different Cross-Sections

The objective is to forecast the tensile strength of structural elements with rectangular cross-sections – A_1 ($b = 50$ mm, $h = 10$ mm) and A_2 ($b = 40$ mm, $h = 6$ mm), manufactured from PA12 via MJF technology. These elements are subjected to natural aging in an urban environment characterized by a "Temperate Oceanic climate" (Köppen-Geiger code Cfb) for a duration of 2,2 years.

7.1. Determination of σ_m – Tensile testing is conducted on unaged PA12 specimens produced via MJF.

$$\sigma_m = 48,2 \text{ MPa (Table 16).}$$

7.2. Determination of Δa – A graphical relationship is established between the material degradation depth and the natural aging time. From this relationship, Δa is determined for the specified aging duration.

$$\Delta a = 0,80 \text{ mm (Figure 77).}$$

7.3. Calculation of A and A_a .

$$A_1 = 50 \cdot 10 = 500 \text{ mm}^2, \quad A_{a1} = (50 - 2 \cdot 0,8) \cdot (10 - 2 \cdot 0,8) = 406,56 \text{ mm}^2$$

$$A_2 = 40 \cdot 6 = 240 \text{ mm}^2, \quad A_{a2} = (40 - 2 \cdot 0,8) \cdot (6 - 2 \cdot 0,8) = 168,96 \text{ mm}^2$$

7.4. Calculation of $F_{m,a}$. By using equation (9).

$$F_{m,a1} = \sigma_m \cdot A_{a1} = 19\,596 \text{ N}, \quad F_{m,a2} = \sigma_m \cdot A_{a2} = 8\,144 \text{ N}$$

7.5. Prediction of the target tensile strength.

$$\sigma_{m,a1} = \frac{F_{m,a1}}{A_1} = \frac{19\,596}{500} = 39,19 \text{ MPa}, \quad \sigma_{m,a2} = \frac{F_{m,a2}}{A_1} = \frac{8\,144}{240} = 33,33 \text{ MPa}$$

MAIN CONTRIBUTIONS OF THE DISSERTATION

This research investigates the influence of aging on the mechanical properties of *PA12* specimens fabricated via Multi Jet Fusion (*MJF*) technology. The findings contribute to both scientific theory and practical engineering applications and are summarized as follows:

1. Designed and fabricated a specialized rack for exposing specimens to natural climatic conditions and established a corresponding testing methodology.
2. Designed and fabricated an accelerated aging machine utilizing *UV* radiation and cyclic water immersion, including the development of a standardized operational protocol.
3. Successfully modernized an existing tensile testing system and developed a comprehensive methodology for its application in polymer research.
4. Developed a methodology for determining the proof strength of polymer materials characterized by significant non-linear elastic deformations.
5. Quantified the mechanical properties of unaged specimens and specimens with various aging states.
6. Established a correlation between natural environmental aging and accelerated aging via *UV* radiation and immersion in water.
7. Developed a methodology for forecasting the degradation depth of the material. Demonstrated its utility in predicting the impact of aging on the tensile strength of structural components with varying cross-sectional geometries.

LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS

4. **K. Nikolov**, V. Tsonev, *Mechanical properties of polymer material test pieces, derived by additive manufacturing*, "BulTrans-2020", Sozopol, Bulgaria, September 10-13, Proceedings, ISSN 1313-955X, in Bulgarian.
5. **K. Nikolov**, V. Tsonev, Y. Marcheva, *EFFECT OF AGING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER TEST SPECIMENS*, Journal of the Balkan Tribological Association, 2024, 30(6), pp. 1004-1014, ISSN 1310-4772, Indexed in Scopus.
6. **K. Nikolov**, N. Kuzmanov, V. Tsonev, K. Penkov, *MACHINE FOR ACCELERATED AGING USING UV RADIATION AND PERIODIC IMMERSION IN WATER*, Journal of the Balkan Tribological Association, 2025, 31(1), pp. 80-92, ISSN 1310-4772, Indexed in Scopus.