

УДК 541(64+15)

**КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРА  
ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

*Зайцев М.Г., Разумовская И.В.*

С помощью ЭВМ исследовали кинетику гомогенного термоактивированного разрушения системы квазиупругих невзаимодействующих цепей, моделирующих ориентированный полимер, при постоянном напряжении и одновременном радиационном воздействии. Численно решены уравнения кинетики процесса при различных предположениях о форме зависимости вероятности радиационного разрыва единичной цепи от напряжения. Установлены зависимости радиационной долговечности от разброса несущих цепей по длинам, а также их связь с параметром силовой зависимости элементарного акта радиационного разрушения.

В работах [1, 2] исследована кинетика гомогенного термоактивированного разрушения системы разнодлинных квазиупругих независимых цепей, натянутых между двумя жесткими пластинами, при постоянном напряжении. Такая модель либо соответствует разрушению аморфной прослойки ориентированного полимера (если не проявляются свободнорадикальные реакции, сопровождающие разрывы макромолекул), либо может служить для описания первой стадии разрушения полимера в целом — независимого разрушения аморфных прослоек (если считать, что прослойка из-за развитых свободнорадикальных реакций, а также выделения запасенной при растяжении упругой энергии разрушается взрывообразно). В первом случае отдельная цепь моделирует напряженную макромолекулу, во втором — аморфную прослойку. В упомянутых работах исследована зависимость макропараметров разрушения  $U_0$ ,  $\gamma$ ,  $\tau_0$ , входящих в формулу Журкова для долговечности, от разброса несущих цепей по длинам при заданных характеристиках элементарного акта разрушения (разрыва несущей цепи).

Цель настоящей работы — исследование кинетики и расчет макрохарактеристик разрушения при действии облучения в той же модели, которая была использована в работах [1, 2]. Известно, что облучение полимера вызывает дополнительно к термофлуктуационным разрывам разрывы макромолекул и при напряжениях ниже некоторого предела резко ускоряет процесс разрушения. Обсуждались различные модели разрушения макромолекулы при поглощении энергии облучения и различные механизмы силового ускорения этого процесса [3—7]. Однако силовая зависимость вероятности радиационного разрыва  $p(f)$  за единицу времени ни в одной из обсуждавшихся моделей в настоящее время не известна. При решении поставленной в работе задачи рассмотрены три модельных варианта этой зависимости, о реалистичности которых можно судить по сопоставлению результатов расчета радиационной долговечности с экспериментом

$$p = p_0 = \text{const} \quad (1a)$$

$$p = p_0 \exp(-\beta f) \quad (1b)$$

$$p = p_0 \exp(-\beta x/x_c) \quad (1c)$$

Сила напряжения  $f$  здесь и далее в единицах теоретической прочности цепи  $F$ ,  $x$  — деформация цепи,  $x_c$  — деформация, соответствующая теоретической прочности.

Кинетическое уравнение для функции распределения несущих цепей по длинам  $\rho(l, t)$  ( $l$  — длина цепи,  $t$  — время) в процессе их термофлуктуационного разрушения при одновременном действии облучения имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{l\rho}{\theta(f)} - p(f)\rho, \quad (2)$$

где  $\theta(f) = \theta_0 \exp\left[\frac{u(f)}{kT}\right]$  — среднее время ожидания термофлуктуационного разрыва цепи,  $u(f)$  — силовая зависимость энергии активации такого разрыва. Удлинение цепей, обусловленное необратимой деформацией (вытягиванием макромолекул из кристаллита, вынужденно-эластической деформацией аморфных прослоек и пр.), как и в работах [1, 2], не учитываем.

Запишем также условие постоянства напряжения

$$\sigma = \int_{l_{\min}}^{a(t)} \rho(l, t) f(x) dl, \quad (3)$$

где  $a(t)$  — расстояние между пластинаами, на которых закреплены квазиупругие цепи (при  $\sigma=0$  принято, что  $a(0)=1$ );  $l_{\min}$  — длина наикратчайшей из неразорванных еще цепей;  $f(x)$  — сила натяжения цепи, растянутой до величины деформации  $x=(a-l)/l$ .

Уравнения (2) и (3) образуют замкнутую систему, если заданы функции  $u(f)$ ,  $f(x)$ ,  $p(f)$ , характеризующие элементарные акты разрушения, а также начальное распределение несущих цепей по длинам  $\rho(l, 0)$ . Так же как и в работе [2], для  $u(f)$  и  $f(x)$  приняты выражения, соответствующие атомной цепочке с потенциалом Морзе между ближайшими соседями

$$f(x) = 4(e^{-bx} - e^{-2bx})$$

$$u(f) = D \left( \sqrt{1-f} - \frac{f}{2} \ln \frac{1+\sqrt{1-f}}{1-\sqrt{1-f}} \right) \quad (4)$$

( $D$  — энергия диссоциации химической связи,  $b=4$ ), а для  $\rho(l, 0)$  — обрезанное гауссово распределение

$$\rho(l, 0) = C \exp\left[-\frac{(l-l_0)^2}{2\delta^2}\right], \quad 1 \leq l < \infty \quad (5)$$

Решая систему уравнений (2) и (3) численно, можно найти  $\rho(l, t)$ ,  $a(t)$  и определить момент наступления механической неустойчивости системы  $\tau_p$  (при  $a(t) \rightarrow \infty$ ), соответствующий долговечности.

Рассмотрим случай  $p(f) = p_0$  и будем искать  $\rho(l, t)$  в виде

$$\rho(l, t) = R(l, t) e^{-p_0 t} \quad (6)$$

Тогда система уравнений преобразуется к виду

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{lR}{\theta(f)}, \quad \sigma e^{p_0 t} = \int_{l_{\min}}^{a(t)} R(l, t) f(x) dl \quad (7)$$

Таким образом, при определении  $a(t)$  и долговечности  $\tau_p$  термофлуктуационное разрушение при  $\sigma=\text{const}$  и одновременном действии облучения в данной модели эквивалентно разрушению без облучения, но при возрастающем со временем напряжении  $\sigma e^{p_0 t}$ .

В работе [8] для расчета радиационной долговечности в предположении  $p=\text{const}$  были использованы результаты испытания на долговечность без облучения материалов, предварительно облученных при  $\sigma=0$ . Полученные в этих испытаниях параметры  $U_0$ ,  $\tau_0$  и зависимость коэффициента  $\gamma$  от времени предварительного облучения позволяют с помощью критерия

Бейли вычислить долговечность при одновременном действии облучения

$$\int_0^{\tau_p} \frac{dt}{\tau_0 \exp \left[ \frac{U_0 - \gamma(t) \sigma}{RT} \right]} = 1 \quad (8)$$

В рассматриваемой модели коэффициент  $\gamma$  должен возрастать экспоненциально с ростом времени предварительного облучения. Действительно, кинетическое уравнение для  $\rho(l, t)$  в процессе облучения при  $\sigma=0$ , очевидно, имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -p_0 \rho$$

откуда

$$\rho(l, t^*) = \rho(l, 0) e^{-p_0 t^*} \quad (9)$$

( $t^*$  — время предварительного облучения), т. е. при  $p=\text{const}$  предварительное облучение сохраняет вид функции распределения, изменяя лишь ее нормировку. Если начать процесс термоактивированного разрушения с того же (что и в случае без предварительного облучения) значения  $a(0)$ , решение уравнений (2) и (3) даст, очевидно, ту же самую кривую ползучести  $a(t)$  и долговечность, только соответствовать они будут меньшему значению напряжения  $se^{-p_0 t^*}$ . Следовательно, зависимость  $\ln \tau(\sigma)$  станет более крутой, и соответствовать ей будет коэффициент  $\gamma^*$

$$\gamma^* = \gamma e^{p_0 t^*} \quad (10)$$

$U_0$  и  $\tau_0$  при этом, конечно, не изменяются. Подставляя выражение (10) в выражение (8), получим

$$\int_0^{\tau_p} \frac{dt}{\tau_0 \exp \left[ \frac{U_0 - \gamma \sigma e^{p_0 t}}{RT} \right]} = 1 \quad (8a)$$

Решение уравнения (8a) можно рассматривать как аппроксимацию величины радиационной долговечности  $\tau_p$ , полученную в результате решения точных уравнений (7), если подставить в уравнение (8a)  $U_0$ ,  $\tau_0$  и  $\gamma$  из расчета долговечности в той же модели в отсутствие облучения [1, 2]. Ниже будет показано, что эта аппроксимация достаточно хорошая. Таким образом, подход, использованный в работе [8], хорошо согласуется с микроскопическими расчетами кинетики разрушения в настоящей модели.

Если совместное действие радиации и постоянного напряжения способствуют протеканию некоторых других процессов (например, необратимой деформации или свободнорадикальных реакций), которые меняют форму распределения  $\rho(l, t)$ , а не только ее нормировку, отмеченной аналогии между действием облучения и возрастанием (в более общем случае — изменением) внешнего напряжения может не быть. Даже в рассмотренной модели эту аналогию следует рассматривать как приближенную, поскольку при выводе системы (7) из уравнений (2) и (3) мы для простоты пренебрегли зависимостью  $p_0$  от длины цепи. В действительности же поскольку энергия облучения поглощается определенными молекулярными группами, число которых тем больше, чем длиннее цепь, вероятность радиационного разрушения цепи должна быть пропорциональна ее длине. Для высокоориентированных полимеров разброс длин несущих цепей невелик, и сделанное допущение не может сильно исказить результаты расчетов.

Все результаты настоящей работы для случая  $p(f)=p_0$  (уравнение (1a)) получены при численном решении системы (7) на ЭВМ. Задавая различные значения  $p_0$  и  $T$  и проводя расчет при разных  $\sigma$ , можно получить соответствующие семейства зависимостей  $\ln \tau_p(\sigma, p_0)$  и  $\ln \tau_p(\sigma, T)$ , представленные на рис. 1. Видно, что несмотря на отсутствие силовой зависимости у элементарного акта радиационного разрушения, зависимость  $\ln \tau_p(\sigma)$  имеет два характерных участка: при

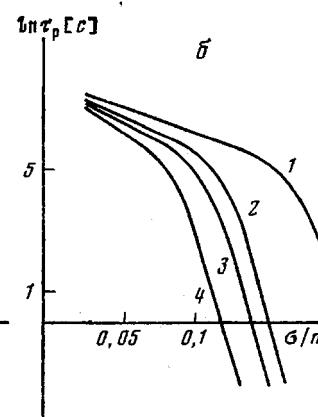
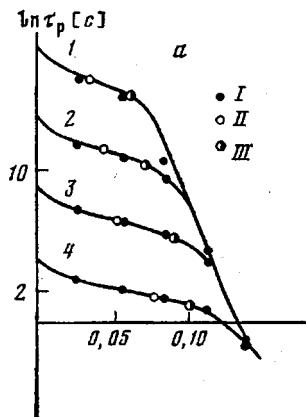


Рис. 1

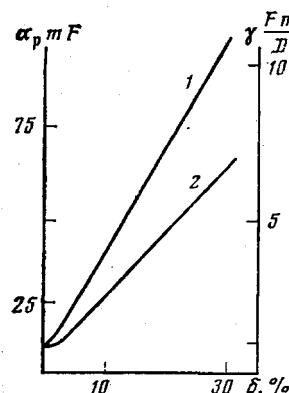


Рис. 2

Рис. 1. Силовые зависимости радиационной долговечности при постоянной вероятности радиационного разрыва цепи для уравнения (1, а). Разброс несущих цепей по длинам  $\delta=5\%$ ; сплошные линии – решение уравнений (7). I – расчет по приближенной формуле (8а); II – напряжение, при превышении которого радиационное разрушение доминирует менее половины времени жизни образца; III – напряжение  $\sigma_{rp}$ , начиная с которого термоактивированное напряжение «лидирует» с самого начала процесса. а –  $kT=0,00714D$ ;  $p_0=10^{-7}$  (1),  $10^{-5}$  (2),  $10^{-4}$  (3),  $10^{-1} \text{ c}^{-1}$  (4); б –  $kT=0,005$  (1),  $0,00667$  (2),  $0,00714$  (3) и  $0,008D$  (4);  $p_0=10^{-3} \text{ c}^{-1}$  ( $m$  – число цепей на единицу площади;  $D$  – энергия диссоциации связи)

Рис. 2. Зависимость параметров радиационной долговечности  $\alpha_p$  (1) и термофлуктуационного разрушения  $\gamma$  (2) от разброса несущих цепей по длинам  $\delta$

$\sigma > \sigma_{rp}$  радиационная долговечность практически совпадает с долговечностью в отсутствие облучения  $\ln \tau_p(\sigma)$  (соответствующие значения  $\tau_p$  взяты из работы [2]), а при  $\sigma < \sigma_{rp}$ ,  $\ln \tau_p(\sigma) \ll \ln \tau_\phi(\sigma)$ , причем в этой «радиационной» области можно выделить достаточно протяженный линейный участок, на котором  $\ln \tau_p(\sigma)$  может быть представлена в виде

$$\ln \tau_p(\sigma) = \ln A - \ln \alpha_p \sigma \quad (11)$$

Эти результаты подтверждают выводы работы [8].

Из рис. 1, а видно, что  $\alpha_p$  практически не зависит от величины  $p_0$ , а  $\ln A = -\ln p_0 + \text{const}$ , что соответствует экспериментальным данным. На рис. 1, а показаны также результаты расчета  $\ln \tau_p$  с помощью приближенной формулы (8а). Как и отмечалось выше, аппроксимация точного решения достаточно хорошая, особенно на линейном участке.

Принято считать, что при  $\sigma < \sigma_{rp}$  скорость накопления радиационных повреждений выше, чем термоактивированных [3, 4]. Результаты расчета показывают, что это не совсем так. О скорости накопления этих двух видов элементарных повреждений можно судить по их вкладам в скорость ползучести  $a(t)$ . В машинном алгоритме эти вклады можно было разделить. Оказалось, что на заключительных стадиях разрушения всегда «лидирует» термоактивированное разрушение (это отмечалось в работах [5, 8]). На рис. 1, а указаны напряжения, выше которых радиационное разрушение сохраняет «лидерство» менее половины от времени жизни образца. Начиная с некоторого напряжения  $\sigma_{rp}'$  термоактивированное разрушение «лидирует» с самого начала процесса. Видно, что  $\sigma_{rp}'$  существенно ниже  $\sigma_{rp}$ . Резкое снижение долговечности материала в области  $\sigma_{rp}' < \sigma < \sigma_{rp}$  обусловлено в основном ускорением термоактивированного разрушения из-за роста эффективного напряжения в результате радиационных разрывов.

Зависимости  $\ln \tau_p(\sigma)$  при различных температурах  $T$  сходятся в области низких напряжений (рис. 1, б). Различия между радиационными долговечностями, отвечающими разным температурам на линейном участке (11), многое меньше наблюдаемых в эксперименте [5]. Это заставляет предположить существование зависимости  $p_0$  от температуры. Заметим, что зависимость типа

$$p_0 = C e^{-q/RT} \quad (12)$$

с энергией активации  $Q$  (порядка характерной энергии межмолекулярных перестроек) представляется естественной в рамках так называемой модели «клетки» [3]. Действительно, если в результате поглощения некоторой порции энергии облучения и разрыва цепи ее концы оказались недалеко друг от друга («в клетке»), весьма вероятна рекомбинация первичных радикалов и восстановление цепи. Для предотвращения рекомбинации (выхода из «клетки») может оказаться достаточным изменением конформаций концов разорванной цепи, что связано с преодолением межмолекулярных барьеров и приводит к зависимости (12)  $p_0$  от температуры.

Расчет радиационной долговечности был проведен для различных значений разброса функции распределения (5) несущих цепей по длинам  $\delta$  ( $l_0$  всегда выбирали равным  $1+\delta$ ). Общие черты зависимостей  $\ln \tau_p(\sigma, p_0)$  и  $\ln \tau_p(\sigma, T)$  одинаковы для всех  $\delta$ . Зависимость  $\ln A(\delta)$  слабая, а  $\alpha_p$ , как видно из рис. 2, растет с  $\delta$ , причем при  $\delta > 5\%$  эта зависимость почти линейная, как и полученная в работе [2] для параметра  $\gamma$  термофлуктуационного разрушения. Вследствие этого между  $\alpha_p$  и  $\gamma$  при  $\delta > 5\%$  наблюдается прямая пропорциональность  $\alpha_p/\gamma \approx \text{const}$ . Эти результаты хорошо соответствуют экспериментальным фактам: та или иная обработка полимера, меняющая его структуру, слабо сказывается на  $\ln A$  и ведет к пропорциональному изменению  $\alpha_p$  и  $\gamma$  [3].

Для комнатных температур отношение коэффициентов наклона «термофлуктуационного» участка зависимости  $\ln \tau_p(\sigma) \alpha_\phi = \gamma/RT$  и «радиационного» участка  $\alpha_p$  составляет  $\alpha_\phi/\alpha_p \approx 9$ . Соответствующее экспериментальное значение для капрона, по данным работ [3, 4, 9], равно  $\alpha_\phi/\alpha_p \approx 5$ . Выбор капрона для сопоставления экспериментального и теоретического значений этого важного параметра представляется наиболее целесообразным, поскольку высокоориентированный капрон лучше других исследованных материалов соответствует принятой структурно-кинетической модели: необратимая микродеформация дает слабый вклад в его кривую ползучести  $a(t)$  [3, 4], свободнорадикальные реакции выражены слабее, чем у других полимеров [3]. Кроме того, по данным работы [9], зависимость коэффициента  $\gamma$  от времени предварительного облучения независимо от температуры, практически линейна, что согласуется с полученной для рассматриваемой модели формулой (10) при условии  $pt^* \ll 1$ , в то время как для других исследованных в работе [9] материалов зависимость  $\gamma(t^*)$  сложнее и меняется с  $T$ . Расхождение теоретического и экспериментального значений  $\alpha_\phi/\alpha_p$  свидетельствует о наличии силовой зависимости элементарного акта радиационного разрушения  $p(f)$ .

С целью исследования влияния этой зависимости на макрохарактеристики радиационной долговечности было проведено решение уравнений (2) и (3) с  $p(f)$ , задаваемым уравнениями (1б) и (1в). Для удобства организации машинного алгоритма были разделены независящая от силы натяжения составляющая вероятности радиационного разрыва цепи  $p_0$  и составляющая  $(p(f) - p_0)$ , определяющая силовую зависимость. С помощью подстановки выражения (6) уравнения (2) и (3) приведены к виду

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial R}{\partial t} = -R \left[ \frac{l}{\theta(f)} + p(f) - p_0 \right] \\ \sigma e^{p_0 t} = \int_{l_{\min}}^{a(t)} R(l, t) f(x) dl \end{array} \right. \quad (13)$$

При численном решении системы (13), варьируя параметр  $\beta$  силовой зависимости  $p(f)$  и величину разброса несущих цепей по длинам  $\delta$ , находили зависимости  $\ln \tau_p(\sigma)$ . На рис. 3 представлено семейство зависимостей  $\ln \tau_p(\sigma)$  при различных значениях  $\beta$  для варианта (1б) вероятности  $p(f)$  радиационного разрыва цепи. Эти зависимости по-прежнему имеют хорошо выраженный линейный участок и сходятся при малых  $\sigma$ . Аналогично выглядит семейство кривых  $\ln \tau_p(\sigma, \beta)$  для варианта (1в) зависимости  $p(f)$ , только снижение радиационной долговечности при тех же зна-

чениях  $\beta$  для этого случая меньше. На рис. 4, предста- влены изменения параметров радиационной долговечности  $\alpha_p$  и  $\ln A$  с ростом  $\beta$  при различных разбросах несущих цепей по длинам  $\delta$ .

При малых разбросах по длинам  $\delta$  для варианта (1б)  $\ln A$  заметно уменьшается с увеличением  $\beta$ . Однако при возрастании  $\delta$  и особенно при переходе к варианту (1в) это уменьшение все менее заметно. Обращает на себя внимание очень слабое изменение  $\alpha_p$  с изменением  $\beta$ . Как видно из рис. 4, а, при увеличении  $\beta$  от 0 до 15 коэффициент наклона силовой зависимости радиационной долговечности  $\alpha_p$  увеличивается не более чем вдвое, таким образом, весьма резкая силовая зависимость вероятности радиационного разрыва цепи  $p(f)-p_0$  вносит относительно небольшой

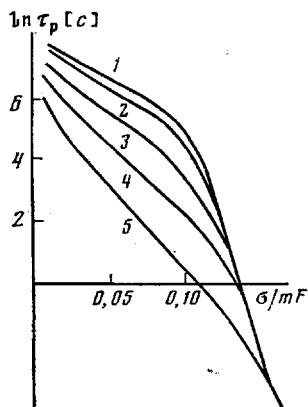


Рис. 3

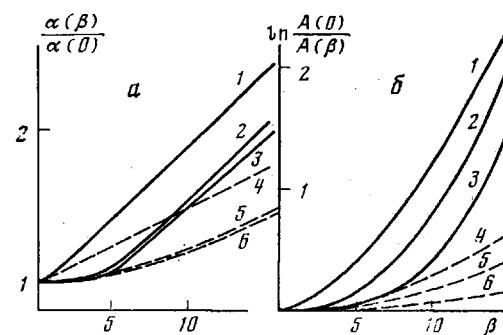


Рис. 4

Рис. 3. Силовые зависимости радиационной долговечности при вероятности радиационного разрыва единичной цепи в форме уравнения (1б). Разброс несущих цепей по длинам  $\delta=5\%$ ,  $p_0=10^{-3}$  с<sup>-1</sup>,  $kT=0,00714D$ ,  $\beta=0$  (1), 2 (2), 6 (3), 10 (4), 15 (5)

Рис. 4. Зависимость макропараметров радиационной долговечности  $\alpha_p$  (а) и  $\ln A$  (б) от параметра силовой зависимости радиационного разрыва цепи  $\beta$ . Кривые 1-3 соответствуют  $p(f)$  в форме уравнения (1б), кривые 4-6 – в форме уравнения (1в).  $\delta=5$  (1, 4), 15 (2, 5) и 30% (3, 6)

вклад в величину коэффициента  $\alpha_p$  по сравнению с вкладом независящей от напряжения цепи составляющей вероятности радиационных разрывов  $p_0$ .

Приняв  $\delta$  для ориентированного капрона  $\sim 10\%$  [1, 2] и потребовав равенства теоретического и экспериментального значений  $\alpha_\phi/\alpha_p$ , получим для варианта (1б) (из данных рис. 4, а) значение  $\beta=10-12$ , что соответствует увеличению вероятности радиационного разрыва цепи (в случае УФ-облучения – квантового выхода) в  $10^4-10^5$  раз при возрастании силы натяжения от 0 до теоретической прочности цепи  $F$ . Поскольку квантовый выход в ненапряженном полимере при УФ-облучении составляет, согласно экспериментальным данным [3], величину  $\sim 10^{-4}$ , это означает, что для цепей, натянутых с силой, близкой к теоретической прочности, он достигает величины  $\sim 1$ .

Итак, термофлуктуационное разрушение полимера при одновременном действии облучения, обеспечивающего постоянную вероятность радиационных разрывов, и постоянном напряжении  $\sigma$  эквивалентно (при сравнении кривых ползучести и долговечности) разрушению в отсутствие облучения, но при экспоненциально возрастающем напряжении  $\sigma e^{p_0 t}$ . Резкое уменьшение долговечности при напряжениях меньше  $\sigma_{rp}$  обусловлено не только превышением скорости накопления радиационных разрывов над скоростью термофлуктуационного разрушения, но и увеличением скорости последнего вследствие возрастания эффективного напряжения. При  $\sigma > \sigma_{rp}$  это увеличение за время жизни образца невелико и сказывается только на заключительных этапах разрушения, поэтому практически не отражается на величине долговечности.

Параметры радиационной долговечности  $\ln A$  и  $\alpha_p$  по-разному зависят от разброса несущих цепей по длинам  $\delta$ : зависимость  $\ln A(\delta)$  слабая, а  $\alpha_p$  растет с  $\delta$  и при  $\delta > 5\%$  пропорциональна параметру  $\gamma$  из формулы Журкова. Учет силовой зависимости вероятности радиационного разрыва единичной цепи не меняет этих результатов, но несколько увеличивает  $\alpha_p$  и уменьшает  $\ln A$ . Вместе с тем даже в случае резкой зависимости  $p(f) - p_0$  ее вклад в значение коэффициента наклона  $\alpha_p$  не превышает вклада не зависящей от  $f$  составляющей вероятности радиационного разрыва цепи  $p_0$ .

Авторы благодарят Э. Е. Томашевского за обсуждение работы и полезные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 198.
2. Зайцев М. Г. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1104.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
4. Регель В. Р., Черный Н. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 4, с. 925.
5. Регель В. Р., Бобоев Т. Б., Черный Н. Н. Механика полимеров, 1969, № 4, с. 636.
6. Мокульский М. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 1, с. 119.
7. Вайсберг С. Э., Сичкарь В. П., Степанов В. Ф., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2577.
8. Вершинина М. П., Квачадзе Н. Г., Томашевский Э. Е. Физика твердого тела, 1977, т. 19, № 8, с. 1361.
9. Вершинина М. П., Квачадзе Н. Г., Томашевский Э. Е. Физика твердого тела, 1977, т. 19, № 8, с. 1356.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
15.XI.1982

#### KINETICS OF HOMOGENEOUS FRACTURE OF A POLYMER UNDER RADIATION ACTION

Zaitsev M. G., Razumovskaya I. V.

#### Summary

The kinetics of homogeneous thermoactivated fracture of the system of quasielastic non-interacting chains simulated the oriented polymer has been studied with computer technique for the constant stress and simultaneous radiation action. The kinetic equations were numerically solved for various types of dependence of the probability of the radiation rupture of a single chain on tension. The dependences of radiation durability on the length distribution of chains and their relation with the parameter of the force dependence of the elementary act of radiation fracture were established.