

УДК 541.64:539.3

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Карташов Э. М., Шевелев В. В., Валишин А. А., Бартенев Г. М.

Развивается термофлуктуационная теория хрупкого разрушения полимеров с позиций физической кинетики, учитывающей статистику разрывов и рекомбинаций связей в вершине трещины и влияние на этот процесс энергии деформации напряженного образца. Предложено обобщенное выражение для скорости роста поверхностной трещины в образце; рассчитаны предельные характеристики и параметры процесса разрушения. Дано объяснение эксперимента Гриффита по росту поверхностной трещины.

Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию исследований, начатых в работах [1–3]. Предлагается подход, последовательно учитываящий с позиций физической кинетики статистику разрывов и рекомбинаций связей в вершине растущей микротрещины и влияние на этот процесс энергии деформации напряженного полимерного образца. С указанных позиций описывается кинетика роста поверхностной микротрещины в образце (тонкая пластина при одноосном растяжении напряжением σ в изотермических условиях), предельные характеристики материала и параметры процесса разрушения.

Приращение термодинамического потенциала напряженного образца с поверхностной трещиной длины l при ее росте от начальной длины l_0 на единицу длины фронта трещины состоит из двух слагаемых

$$\Delta\Phi(l, \sigma, T) = \Delta\Phi_y(l, \sigma, T) + \Delta\Phi_n(l, \sigma, T), \quad (1)$$

где $\Delta\Phi_y$ — приращение термодинамического потенциала деформированного образца, обусловленное наличием трещины; $\Delta\Phi_n$ — приращение термодинамического потенциала вследствие образования новых свободных поверхностей.

Величина $\Delta\Phi_y$, согласно работе [4], где рассчитана энергия деформации образца с поверхностной трещиной длины l , может быть записана в виде

$$\Delta\Phi_y = -\pi\sigma^2 l^2 / 2E, \quad (2)$$

где E — модуль Юнга.

Величина $\Delta\Phi_n$ рассчитывается следующим образом. Пусть $\alpha_n^*(\sigma^*)$ — работа образования единицы свободной поверхности в вершине трещины как функция локального напряжения $\sigma^*(l, \sigma)$, уменьшающаяся с увеличением σ^* . Точная зависимость $\alpha_n^*(\sigma^*)$ неизвестна, поэтому ограничимся первыми двумя членами разложения α_n^* в ряд по σ^* : $\alpha_n^* = \alpha_n - \lambda_m \sigma^*$, где α_n — поверхностное натяжение ненапряженного материала, обычно измеряемое на практике; λ_m — коэффициент, характеризующий влияние локального напряжения на величину поверхностного натяжения в вершине трещины, $\lambda_m > 0$ и имеет размерность длины. При этих условиях

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_n(l, \sigma, T) &= 2 \int_{l_0}^l \alpha_n^* [\sigma^*(l', \sigma)] dl' = \\ &= 2\alpha_n(l - l_0) - 2\lambda_m \int_{l_0}^l \sigma^*(l', \sigma) dl', \end{aligned} \quad (3)$$

где l_0 — начальная длина поверхностной трещины.

Таким образом,

$$\Delta\Phi(l, \sigma, T) = -\frac{\pi\sigma^2 l^2}{2E} + 2\alpha_\pi(l - l_0) - 2\lambda_m \int_{l_0}^l \sigma^*(l', \sigma) dl' \quad (4)$$

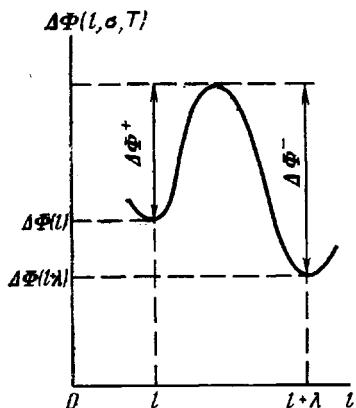
Согласно работе [5], скорость роста трещины, определяемая частотами разрыва и восстановления связей в ее вершине, может быть представлена в виде¹

$$v(l, \sigma, T) = 2\lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta\Phi^+ + \Delta\Phi^-}{2kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta\Phi^- - \Delta\Phi^+}{2kT}\right), \quad (5)$$

где λ — флуктуационное продвижение трещины; v_0 — частота тепловых колебаний кинетических единиц, участвующих в процессах разрыва и восстановления связей; $\Delta\Phi^+$ и $\Delta\Phi^-$ — термодинамические потенциалы активации [6] разрыва и восстановления связей в вершине трещины (рисунок); T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

Рост трещины осуществляется путем флуктуационного продвижения участков фронта трещины длины λ_π . Отсюда величина $(\Delta\Phi^- - \Delta\Phi^+)$ в уравнении (5), на основании формулы (4) и рисунка, находится следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi^- - \Delta\Phi^+ &= [\Delta\Phi(l, \sigma, T) - \Delta\Phi(l + \lambda_\pi, \sigma, T)] \lambda_\pi \approx \\ &\approx -\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial l} \lambda \lambda_\pi = (\pi\sigma^2 l/E) \lambda \lambda_\pi - 2\alpha_\pi \lambda \lambda_\pi + 2V_a \sigma^*, \end{aligned} \quad (6)$$



Барьеры термодинамического потенциала при росте трещины в образце

где $V_a = \lambda \lambda_\pi \lambda_m$ — флуктуационный объем, составляющие которого λ и λ_π могут быть найдены по методике, предложенной в работах [5, 6].

В процессе роста трещины локальное напряжение σ^* в вершине трещины способствует разрыву связей и препятствует их восстановлению; при этом происходит также изменение упругой энергии деформированного образца. С учетом сказанного термодинамические потенциалы активации $\Delta\Phi^\pm$ записутся так

$$\begin{aligned} \Delta\Phi^+ &= U - V_a \sigma^*(l, \sigma) - \frac{\pi\sigma^2 l}{2E} \lambda \lambda_\pi \\ \Delta\Phi^- &= U' + V_a \sigma^*(l, \sigma) + \frac{\pi\sigma^2 l}{2E} \cdot \lambda \lambda_\pi, \end{aligned}$$

где U и U' — потенциальные барьеры, преодолеваемые кинетическими единицами при разрыве и восстановлении связей в вершине трещины в отсутствие напряжения [5]. Отсюда имеем $\Delta\Phi^+ + \Delta\Phi^- = U + U'$.

С другой стороны, разность $U - U'$ представляет собой поверхностную потенциальную энергию двух элементарных площадок $\lambda \lambda_\pi$, образующихся при флуктуационном продвижении трещины $U - U' = 2\lambda \lambda_\pi \alpha_\pi$ [5].

Отсюда окончательно находим

$$\Delta\Phi^+ + \Delta\Phi^- = 2(U - \alpha_\pi \lambda \lambda_\pi) \quad (7)$$

¹ При разрыве связей в вершине трещины происходит рассеивание избыточной энергии колебаний в виде переновесных фононов концевыми атомами, вышедшими на свободную поверхность. Указанный эффект имеет второй порядок малости и в данной работе не рассматривается.

Таким образом, скорость роста поверхностной трещины (5) с учетом формул (6) и (7) может быть представлена следующим образом:

$$v(l, \sigma, T) = 2\lambda v_0 \exp\left(-\frac{U - \alpha_\pi \lambda \lambda_\pi}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{V_a \sigma^* - \lambda \lambda_\pi \alpha_\pi}{kT} + \frac{\pi \sigma^2 l \lambda \lambda_\pi}{2E kT}\right) \quad (8)$$

Выражение (8) позволяет рассмотреть с более общих позиций один из принципиальных вопросов физики и механики хрупкого разрушения – вопрос о безопасном напряжении (в отличие от подхода в термофлуктуационной теории прочности [2]). Действительно, при некотором напряжении σ_c^0 для начальной трещины длины l_0 между процессами разрыва и восстановления связей имеет место состояние динамического равновесия; трещина при этом не растет, ее скорость $v(l_0, \sigma_c^0, T) = 0$.

Напряжение σ_c^0 , соответствующее равновесию, называется безопасным. Его находим из выражения (8) при $v(l_0, \sigma_c^0, T) = 0$, учитывая, что при безопасном напряжении локальное перенапряжение $\sigma^* = \sigma_c^0 = \beta \cdot \sigma_c^0$ [3], где β – коэффициент концентрации напряжения в вершине трещины

$$\sigma_c^0 = (\beta \lambda_m E / \pi l_0) [\sqrt{1 + 2\pi l_0 \alpha_\pi / (\beta^2 \lambda_m^2 E)} - 1] \quad (9)$$

Для упрощения формулы (9) оценим слагаемое $w = 2\pi l_0 \alpha_\pi / (\beta^2 \lambda_m^2 E)$ для ряда полимеров (органических и неорганических). Так, для ПММА [1, 2, 7] $l_0 = 0,23$ мкм, $\alpha_\pi = 39 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $\beta = 9$, $\lambda_m = 1,5 \cdot 10^{-4}$ мкм, $E = 3,93 \cdot 10^9$ Н/м² и неорганического (силикатного) стекла [8] $l_0 = 4$ мкм, $\alpha_\pi = 5 \cdot 10^{-4}$ Дж/м², $\beta = 60$, $\lambda_m = 1,64 \cdot 10^{-4}$ мкм, $E = 5,89 \cdot 10^{10}$ Н/м², имеем $w = 10$. Учитывая, что $w \gg 1$, находим из выражения (9) окончательно

$$\sigma_c^0 = \sqrt{2\alpha_\pi E / \pi l_0}, \quad (10)$$

что совпало с известным порогом напряжения разрушения по Гриффиту (ссылки в работе [3]): при $\sigma > \sigma_c^0$ трещина растет, при $\sigma < \sigma_c^0$ – нет. Начиная с Гриффита, под σ_c^0 , определяемом по формуле (10), понимали порог напряжения, при достижении которого разрушение сразу принимает катастрофический характер (трещина начинает расти с предельной скоростью, близкой к скорости распространения упругих волн в твердом теле). Первые качественные соображения на основе термодинамического подхода к исследованию разрушения хрупких полимеров, высказанные в работе [7], показали, что имеющаяся точка зрения на гриффитовский порог разрушения ошибочна. Количественные расчеты (1)–(10) подтвердили соображения автора работы [7]. Для напряжений, значительно превышающих безопасное, для трещины заданной длины l можно пренебречь процессом рекомбинации связей в ее вершине. В этом случае получим из формулы (8) следующее выражение для скорости роста трещины:

$$v(l, \sigma, T) = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{U - V_a \sigma^* - \pi \sigma^2 l \lambda \lambda_\pi / 2E}{kT}\right) \quad (11)$$

Отсюда имеем следующий критерий перехода к атермической стадии процесса разрушения: при достижении трещиной критической длины ($l = l_k$) локальное напряжение в ее вершине достигает критического значения [3] $\sigma_k^* = \beta \sigma \sqrt{l_k / l_0}$ и скорость роста трещины становится постоянной, не зависящей от температуры. Последнее означает, что $U - V_a \sigma_k^* - \pi \sigma^2 l_k \lambda \lambda_\pi / 2E = 0$.

Полученное условие дает ряд интересных соотношений, и прежде всего относительную критическую длину трещины

$$\sqrt{l_k / l_0} = (\gamma E / \pi \sigma^2 l_0 \lambda \lambda_\pi) (\sqrt{1 + 2\pi l_0 \lambda \lambda_\pi U / (E \gamma^2)} - 1), \quad (12)$$

где обозначено $\gamma = V_a \beta$. Для упрощения формулы (12) оценим слагаемое $w_1 = 2\pi l_0 \lambda \lambda_\pi U / (E \gamma^2)$, учитывая линейное уменьшение энергии активации U с повышением температуры испытания [8]: $U = U_0 - qT$, где q – коэффициент температурной зависимости энергии активации процесса разрушения

ния. Так, для ПММА [1, 2] при $\lambda=12 \cdot 10^{-4}$ мкм, $\lambda_\pi=8 \cdot 10^{-4}$ мкм, $U_0=1,33 \cdot 10^5$ Дж/моль, $q=16,76$ Дж/моль·град, $T=293$ К, $V_a=1,4 \cdot 10^{-28}$ м³ и неорганического (силикатного) стекла [8, 9] $\lambda=5,4 \cdot 10^{-4}$ мкм, $\lambda_\pi=10,8 \cdot 10^{-4}$ мкм, $U_0=5,66 \cdot 10^5$ Дж/моль, $q=41,9$ Дж/моль·град, $T=293$ К, $V_a=9,6 \cdot 10^{-29}$ м³ (остальные постоянные приведены выше) находим соответственно $w_1=40$ и $w_1=230$. Учитывая, что $w_1 \gg 1$, имеем окончательно

$$\sqrt{l_k/l_0} = \sqrt{2E(U_0 - qT)/(\pi\sigma^2 l^2 \lambda \lambda_\pi)} \quad (13)$$

Находим далее из формулы (13) критическое (разрывающее) напряжение σ_k^m , учитывая, что при $\sigma=\sigma_k^m$ справедливо $l_k=l_0$

$$\sigma_k^m = \sqrt{2E(U_0 - qT)/(\pi l \lambda \lambda_\pi)} \quad (14)$$

Соотношение (14) раскрывает смысл эксперимента Гриффита, в котором подтверждено критическое условие $\sigma_g \sqrt{l_0} = \text{const}$. В опытах самого Гриффита [10] на край стеклянной пластины наносили поверхностные трещины различной длины и измеряли в условиях одноосного растяжения нагрузку, при которой стекло разрушалось. Оказалось, что $\sigma_g \sqrt{l_0} \approx 25,5 \cdot 10^4$ Н/м². Из формулы (14) действительно следует, что $\sigma_k^m \sqrt{l_0} = \sqrt{2E(U_0 - qT)/(\pi l \lambda \lambda_\pi)} = \text{const}$ и для неорганического (силикатного) стекла при $E=5,89 \cdot 10^{10}$ Н/м², $U_0=5,66 \cdot 10^5$ Дж/моль, $q=41,9$ Дж/моль·град, $T=293$ К, $\lambda=5,4 \cdot 10^{-4}$ мкм, $\lambda_\pi=10,8 \cdot 10^{-4}$ мкм [9, 10] находим $\sigma_k^m \sqrt{l_0} = 24,5 \cdot 10^4$ Н/м², что практически совпадает с экспериментом Гриффита.

Таким образом, экспериментально подтвержденное Гриффитом условие $\sigma_g \sqrt{l_0} = \text{const}$ касалось, по-видимому, соотношения (14). Гриффит не получил этого соотношения, что вполне естественно. В основе его механического подхода лежал баланс изменения упругой энергии W сплошного материала с трещиной и поверхностной энергии Π , образующейся поверхности разрушения $d(W-\Pi)/dl_0=0$ (энергетическое условие равновесного состояния трещины). Для иллюстрации предложенной теории Гриффит рассмотрел случай внутренней, изолированной прямолинейной трещины длины $2l_0$ в упругой плоскости, растягиваемой на бесконечности однородным напряжением σ . Используя результаты Инглиса (ссылки в работе [3]), рассмотревшего в рамках классической линейной теории упругости указанную задачу, Гриффит записал $W=\pi\sigma^2 l_0^2/E$, $\Pi=4\alpha_\pi l_0$ и далее из указанного выше условия получил выражение

$$\sigma_g = \sqrt{2E\alpha_\pi/(\pi l_0)}, \quad (15)$$

считая его критическим (разрывающим) напряжением.

Соотношение (15) легло в основу фрактометрического метода определения важной характеристики материалов — свободной поверхностной энергии: α_π рассчитывают по распространяющейся поверхностной микротрещине l_0 и разрывающему образцу критическому напряжению $\sigma_k=\sigma_g$. С этой целью в формулу (15) вводят формально краевую трещину, вдвое меньшую внутренней. Последнее приводило к ошибочному результату, поскольку при строгом расчете σ_g для краевой микротрещины на основе энергетического критерия Гриффита необходимо, как показано в работе [3], учесть в выражении W влияние свободной границы тела. Вторая ошибка заключалась в том, что в действительности на основании соотношений (10) и (14) σ_g и σ_k оказались разными величинами. Вследствие этого расчеты α_π с помощью формулы (15) дали сильно завышенные результаты; например, по данным Берденникова, для неорганического стекла в вакууме $\alpha_\pi=1,2$ Дж/м² [8].

Кинетический подход, учитывающий термофлуктуационный характер разрыва и восстановления напряженных химических связей в вершине трещины приводит к следующим предельным характеристикам [1, 2, 7]: безопасное напряжение

$$\sigma_0 = \alpha_\pi / (\beta \lambda_m), \quad (16)$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений поверхностного напряжения

Полимер	λ_m	λ	$E \cdot 10^7, \text{Н/м}$	$\alpha_{\Pi} \cdot 10^{-3}, \text{Дж/м}^2$	
	10^{-4} мкм			расчет	эксперимент
ПММА	1,5	12	500	38	39
ПЭ	1,5	12	250	19	21
ПС	1,5	12	420	30	33
ПП	1,5	12	150	12	28
ПВХ	1,5	12	500	38	40
ПЭТФ	1,5	12	520	39	41
Капрон *	1,5	4	200	45	46

* В форме ориентированного волокна.

критическое напряжение

$$\sigma_k = \sigma_k^0 - qT/\gamma, \quad (17)$$

где $\sigma_k^0 = U_0/\gamma$, $\gamma = V_a \beta$, для поверхностной микротрешины в образцах в виде тонкой пластины $\beta = 0,79\sqrt{l_0/\lambda}$ [1, 2] при практических расчетах критического напряжения постоянные U_0 и λ находятся из экспериментов по длительной прочности [5].

В качестве еще одного следствия приведенных соотношений укажем расчетную формулу для α_{Π} , вытекающую из равенства $\sigma_k^0 = \sigma_0$

$$\alpha_{\Pi} = (\lambda_m^2 / 2,5\lambda) E \quad (18)$$

Ниже в таблице приведены расчетные и экспериментальные значения α_{Π} для ряда полимеров. Как следует из таблицы, между расчетными и экспериментальными значениями α_{Π} [11] наблюдается хорошая корреляция.

ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М., Тулинов Б. М. Физико-химическая механика материалов, 1977, № 2, с. 28.
- Карташов Э. М., Бартенев Г. М. Физико-химическая механика материалов, 1980, № 5, с. 3.
- Карташов Э. М., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 904.
- Карташов Э. М. Изв. вузов. Физика, 1978, № 12, с. 55.
- Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.-Л.: Химия, 1964, с. 387.
- Ройтбурд А. Л. Физика металлов и металловедение, 1964, т. 18, № 3, с. 401.
- Салданник Ф. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т проблем механики, 1971, с. 28.
- Карташов Э. М., Бартенев Г. М. Физика и химия стекла, 1981, № 2, с. 181.
- Карташов Э. М., Бартенев Г. М. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 11, с. 3501.
- Griffith A. A. Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1920, 221, p. 162.
- Айбиндер С. Б., Тюнина Э. Л. Введение в теорию трения полимеров. Рига: Зиннатне, 1978, с. 223.

Академия химической защиты
им. С. К. Тимошенко

Поступила в редакцию
29.VII.1984

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

**LIMITING CHARACTERISTICS OF BRITTLE FRACTURE
OF POLYMERS**

Kartashov E. M., Shevelev V. V., Valishin A. A., Bartenev G. M.

Summary

The thermofluctuation theory of the brittle fracture of polymers is developed from the view-point of physical kinetics taking into account the statistics of ruptures and recombinations of bonds in the apex of a crack and the effect of the strain energy of the stressed sample on this process. The generalized expression for the rate of growth of the surface crack in a sample is proposed. The limiting characteristics and parameters of the fracture process are calculated. The Griffith experiment on the growth of the surface crack is explained.