

УДК 541.64:539.3

О ТЕМПЕРАТУРНОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРУШЕНИЯ

© 1993 г. А. А. Валишин, Э. М. Карташов

Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 10.02.92 г.

В кинетической термофлуктуационной теории прочности не исследован вопрос о температурной зависимости энергии активации разрушения. Предложен метод оценки температурного коэффициента энергии активации, играющего важную роль в теории прочности и долговечности. На примере ПММА, ПЭТФ и ПА показано, что этот коэффициент не константа, а зависит от напряжения и температуры, установлен вид этой зависимости. Переменность температурного коэффициента в некоторых случаях приводит к формуле долговечности со смещенным полюсом. В формуле долговечности энергия активации не тождественна энергии элементарного акта разрушения. Сравнение с экспериментом (во всех случаях) показывает хорошее согласие. Предложено обобщение кинетического уравнения термофлуктуационной теории, позволяющее должным образом учесть температурно-силовую зависимость энергии активации элементарного акта и тем самым получить выражение для долговечности на основе предложенных ниже физических представлений ряда параметров этого уравнения.

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

В термофлуктуационной теории прочности предполагается, что процесс разрушения локализован в вершине одной или нескольких микротрещин [1, 2]. Микротрещина является концентратором напряжения. Именно поэтому термофлуктуационный разрыв межчастичных связей происходит преимущественно в зоне повышенных напряжений в окрестности вершины трещины.

Основным в теории является кинетическое уравнение движения трещины [1, 2]

$$\dot{l} = v_f \eta(l_{kp} - l) + v_{kp} \eta(l - l_{kp}), \quad (1)$$

где $l = l(t)$ – текущий размер трещины, $\dot{l}(t)$ – ее скорость, $\eta(x)$ – функция Хевисайда. Флуктуационная составляющая скорости v_f при постоянном одноосном растягивающем напряжении σ равна

$$v_f = \lambda v_0 \exp [-(U_0 - q\theta - V_a \beta \sigma \sqrt{l/l_0})/\theta]. \quad (2)$$

Здесь λ – расстояние, на которое продвигается трещина за один элементарный акт разрушения; v_0 – частота колебаний кинетических единиц, участвующих в элементарном акте; U_0 – энергия активации элементарного акта; β – коэффициент концентрации напряжения в вершине трещины; V_a – флуктуационный объем в окрестности вершины, в котором разыгрываются элементарные акты; $\theta = kT$ – абсолютная температура в энергети-

тических единицах; q – безразмерный температурный коэффициент энергии активации, о котором в дальнейшем и пойдет речь.

Процесс разрушения развивается в два этапа. На первом, называемом флуктуационной или медленной стадией, разрыв межчастичных связей происходит за счет флуктуаций теплового движения, активируемых повышенным напряжением в вершине трещины. В микрообъеме, размером $\sim l^2 d$ (d – толщина образца), прилегающем к берегам трещины, материал разгружается и освободившаяся упругая энергия “стекает” в микрообъем V_a в вершине трещины [1]. Однако на медленной стадии одной упругой энергии недостаточно для разрыва связей. Он происходит тогда, когда случайно из-за хаотичности теплового движения “подойдет” тепловая флуктуация с энергией, достаточной для осуществления элементарного акта разрушения. Трещина на данном этапе постепенно разгоняется, набирая скорость и углубляясь в материал. Напряжение в ее вершине при этом растет. Это нестационарная стадия развития трещины. По достижении критических размеров l_{kp} и предельной скорости v_{kp} трещина выходит на стационарный режим и движется с постоянной скоростью v_{kp} , довершая разрушение. На данном этапе разрыв межчастичных связей происходит безактивационно за счет только упругой энергии в микрообъеме V_a , который непрерывно подпитывается ею из зоны разгрузки. По этой причине вторая стадия называется атермической или

быстрой. Предельная скорость распространения трещины v_{kp} значительно выше скорости звука в воздухе и приближается к скорости рэлеевских волн. Для полимеров $v_{kp} \sim 700$ м/с [1, 2].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФИЦИЕНТА q

Этот коэффициент является слабым местом теории и рассматривается обычно как подгоночный параметр, значение которого подбирается, чтобы достичь согласия с экспериментом. Между тем его можно найти вполне корректно.

Решая кинетическое уравнение (1)', получим выражение для долговечности τ

$$\tau = \tau'_0 (V_a \beta)^{-2} (\theta/\sigma)^2 (F(1) - F(\sqrt{x_{kp}})) \times \exp[(U_0 - q\theta - V_a \beta \sigma)/\theta] + l_0/v_{kp} (X - x_{kp}), \quad (3)$$

где

$$\tau'_0 = 2l_0/(\lambda v_0), \quad (4)$$

а функция $F(z)$ определяется выражением

$$F(z) = (1 + V_a \beta \frac{\sigma}{\theta} z) \exp(-V_a \beta \frac{\sigma}{\theta} (z - 1)) \quad (5)$$

В уравнении (3) помимо уже известных параметров введены еще два: $x = l/l_0$ – безразмерная текущая длина трещины, $x_{kp} = l_{kp}/l_0$ – критический безразмерный размер; $X = L/l_0$ – то же самое в безразмерных единицах.

Первое слагаемое в уравнении (3) отражает вклад медленной термофлуктуационной стадии, а второе – атермической стадии. Длительность флукуационной стадии уменьшается с ростом напряжения и при критическом напряжении σ_{kp} обращается в нуль. Трещина сразу без разгона распространяется с предельной скоростью v_{kp} , практически не зависящей от напряжения и температуры [2]. При напряжениях $\sigma \geq \sigma_{kp}$ долговечность определяется только вторым слагаемым и составляет $\sim 10^{-5}$ с.

В уравнении (3) – два неизвестных x_{kp} и q . Недостающее второе уравнение получим из условия выхода трещины на стационарный режим

$$U_0 - q\theta - V_a \beta \sigma \sqrt{x_{kp}} = 0. \quad (6)$$

Найдя отсюда q и используя систему уравнений (3) и (6), сведем проблему к одному уравнению

$$\begin{aligned} \tau = \tau'_0 (V_a \beta)^{-2} (\theta/\sigma)^2 ((F(1) - F(\sqrt{x_{kp}})) \times \\ \times \exp[V_a \beta \sigma (\sqrt{x_{kp}} - 1)] + \\ + (l_0/v_{kp}) (X - \sqrt{x_{kp}}^2)). \end{aligned} \quad (7)$$

Долговечность $\tau(\sigma, \theta)$ в левой части выражения (7) также неизвестна, но можно использовать экспериментальные данные для какого-либо конкретного материала. Конечно, при этом мы не можем рассчитывать на точное математическое равенство в уравнении (7). Поэтому решалась задача локальной оптимизации по неизвестному параметру $\sqrt{x_{kp}}$: при каждом конкретных значениях напряжения σ и температуры θ минимизировалась функция

$$|\tau_{\text{эксп}}(\sigma, \theta) - \tau_{\text{теор}}(\sigma, \theta, \sqrt{x_{kp}})| \rightarrow \min, \quad (8)$$

где $\tau_{\text{эксп}}$ – экспериментальные значения долговечности, а $\tau_{\text{теор}}$ – теоретическая долговечность, стоящая в правой части уравнения (7). Численную оптимизацию проводили на компьютере для разных материалов и при различных напряжениях и температурах.

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Это эталонный для кинетической теории прочности материал. Температурно-временную зависимость прочности ПММА принято описывать известной формулой Журкова [1]

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - \gamma \sigma)/\theta]. \quad (9)$$

Значения параметров в формуле (9), а также значения других молекулярных констант, входящих в уравнения (3) – (5) были взяты из работы [1]: $U_0 = 134$ кДж/моль; $\gamma = 2.26 \times 10^{-27}$ м³; $\tau_0 = 10^{-13}$ с; $\lambda = 1.2 \times 10^{-9}$ м; $V_a = 1.4 \times 10^{-28}$ м³; $\beta = 9$; $v_0 = 10^{13}$ с⁻¹; $l_0 = 2.3 \times 10^{-3}$ м; $v_{kp} = 700$ м/с; $L = 10^{-2}$ м.

В таблице приведены рассчитанные значения $\sqrt{x_{kp}}$ в зависимости от напряжения и температуры. Критический размер трещины x_{kp} уменьшается с ростом напряжения, стремясь к единице при больших напряжениях, когда медленная стадия развития трещины отсутствует и она сразу стартует из начального дефекта l_0 (или $x_0 = 1$) с предельной скоростью v_{kp} . Критическая длина x_{kp} уменьшается также с повышением температуры, хотя эта зависимость выражена значительно слабее.

Бросается в глаза, что критический размер трещины очень мал, он не превышает 2.5% от поперечных размеров образца, т.е. трещина на медленной стадии своего развития очень незначительно углубляется в материал, хотя по времени медленная стадия занимает основную долю долговечности (а по существу определяет ее). Несмотря на столь ничтожную поврежденность материала, за это время происходит огромное число элементарных актов: $l_{kp}/\lambda \sim 2 \times 10^5$. Продолжительность атермической стадии – всего $\sim 10^{-5}$ с, но за это время происходит порядка 8×10^6 элементарных актов, т.е. в 40 раз больше.

Таблица 1. Зависимость параметров термофлуктуационной теории прочности от напряжения и температуры

σ , МПа	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q
Полиметилметакрилат										
-23°C			0°C			18°C			50°C	
10	15.51	7.87	15.35	7.73	15.23	7.64	15.00	7.52	14.86	7.46
20	7.45	10.05	7.39	9.65	7.33	9.38	7.24	8.99	7.18	8.79
30	4.73	12.59	4.69	11.93	4.66	11.50	4.60	10.85	4.57	10.51
40	3.37	15.27	3.34	14.35	3.32	13.74	3.28	12.84	3.25	12.26
50	2.54	18.01	2.52	16.85	2.50	16.06	2.47	14.91	2.45	14.32
60	1.99	20.81	1.97	19.41	1.95	18.54	1.86	18.28	1.00	
70	1.00	38.95	1.00	35.67	1.00	33.46	1.00	30.14	1.00	28.39
σ , МПа	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q
Поликапроамид										
-20°C			0°C			20°C			40°C	
200	5.17	28.24	4.97	28.33	4.78	28.41	4.58	28.48	4.38	28.53
400	2.78	23.76	2.70	23.86	2.61	23.94	2.53	24.01	2.45	24.08
600	1.97	19.28	1.93	19.38	1.88	19.47	1.84	19.55	1.79	19.62
800	1.57	14.80	1.54	14.91	1.51	15.00	1.49	15.09	1.45	15.16
1000	1.32	10.31	1.30	10.43	1.03	10.54	1.00	10.62	1.00	10.70
1100	1.00	8.07	1.00	8.20	1.00	8.30	1.00	8.39	1.00	8.47
σ , МПа	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q	$\sqrt{x_{kp}}$	q		
Полиэтилентерефталат										
-50°C			-40°C			-30°C			-20°C	
1500	1.71	3.10	1.71	2.97	1.70	2.85	1.70	2.79		
1700	1.51	2.95	1.51	2.83	1.50	2.71	1.50	2.60		
1900	1.35	2.84	1.35	2.72	1.35	2.60	1.35	2.50		
2000	1.28	2.79	1.28	2.67	1.28	2.56	1.28	2.46		
2100	1.22	2.77	1.22	2.65	1.22	2.54	1.22	2.44		

На рис. 1 приведена зависимость $\sqrt{x_{kp}}$ от обратного напряжения. Зависимость линейная, лишь при достаточно больших напряжениях, когда атермическая стадия начинает вносить ощутимый вклад в долговечность, наблюдается отклонение от линейности с переходом на горизонтальный участок, соответствующий $\sqrt{x_{kp}} = 1$. Регрессионный анализ данных таблицы по переменным σ^{-1} и θ [3] позволил установить, что температурно-силовая зависимость имеет вид

$$\sqrt{x_{kp}} = -\alpha_0 + \alpha_1 \sigma^{-1} + \alpha_2 \theta - \alpha_3 \sigma^{-1} \theta, \quad (10)$$

где $\alpha_0 = 0.75$; $\alpha_1 = 180$ МПа; $\alpha_2 = 0.13$ моль/кДж; $\alpha_3 = 6.1 \times 10^{27}$ м⁻³.

Используя формулу (6) и данные таблицы вычислим искомый параметр q . Результаты приведены в той же таблице. Прежде всего видно, что q – вовсе не константа, а зависит от напряжения и температуры. Подставляя выражение (10) в формулу (6), получаем, что температурно-силовая зависимость q описывается формулой (рис. 2).

$$q = a_1 - a_2 \sigma - (U'_0 - U_0) \theta^{-1} + a_3 \sigma \theta^{-1}, \quad (11)$$

где входящие сюда константы равны: $a_1 = V_a \beta \alpha_3 = 7.69$; $a_2 = V_a \beta \alpha_2 = 0.1$ МПа⁻¹; $a_3 = V_a \beta \alpha_0 = 9.46 \times 10^{-28}$ м³; $U'_0 = V_a \beta \alpha_1 = 137$ кДж/моль.

Формулы (10) и (11) удовлетворительно описывают поведение $\sqrt{x_{kp}}$ и q при не слишком больших напряжениях, когда вкладом атермической

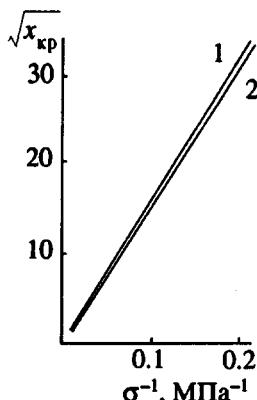


Рис. 1.

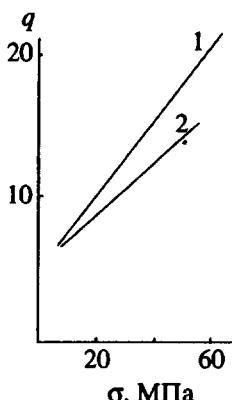


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость критического размера микротрешины от напряжения и температуры для ПММА. $T = -23$ (1) и 70°C (2).

Рис. 2. Зависимость термического коэффициента энергии активации от напряжения и температуры для ПММА. $T = -23$ (1) и 70°C (2).

стадии распространения трещины можно пре- небречь.

Выясним теперь, какова долговечность с учетом температурного коэффициента q , определенного формулой (11). При не слишком больших напряжениях, когда роль второго слагаемого в уравнении (7) мала, получим, подставляя туда выражение (10)

$$\tau = A \exp [(U_0' - \gamma \sigma - a_1 \theta + a_2 \sigma \theta) / \theta], \quad (12)$$

где

$$A = \tau_0' \phi ((V_a \beta)^{-1} \theta / \sigma), \quad (13)$$

константы $\tau_0' = 2l_0 / \lambda v_0 = 3.83 \times 10^{-11} \text{ с}$, $\gamma' = V_a \beta + a_3 = 2.21 \times 10^{-27} \text{ м}^3$, а функция

$$\phi(x) = x(1+x) \quad (14)$$

легко табулируется и для данных таблицы принимает значения от 0 до 2.

В каноническом варианте термофлуктуационной теории, когда q принимается константой, выражение для долговечности в том же диапазоне напряжений имеет вид

$$\tau = A \exp [(U_0 - q\theta - V_a \beta \sigma) / \theta]. \quad (15)$$

Предэкспоненциальные множители в формулах (12) и (15) одинаковы и слабо (по сравнению с экспонентой) зависят от напряжения и температуры. В выражении (15) энергия активации разрушения U_0 совпадает с энергией активации элементарного акта, т.е. с энергией разрыва межчастичных связей, которая играет важную роль в кинетических уравнениях (1) и (2). В формуле (12) энергия U_0' несколько больше энергии элементарного акта. Разница составляет 3 кДж/моль или 2.2%. Структурно-чувстви-

тельный коэффициент γ' в формуле (12) на 3.6% больше аналогичного коэффициента $V_a \beta$ в выражении (15). При обычно применяемой в практике эксперимента графической экстраполяции для определения параметров долговечности эта разница находится в пределах погрешности обработки экспериментальных данных и ее можно не почувствовать. Главное же отличие формул (12) и (15) состоит в том, что формула (12) приводит к известному смещению полюса [4]. Она легко преобразуется в известную формулу Регеля–Ратнера [5].

$$\tau = \tau_{\text{пол}} \exp [(U_0' - \gamma' \sigma) (1/\theta - 1/\theta_{\text{пол}})], \quad (16)$$

где параметры полюса определяются следующим образом: $\tau_{\text{пол}} = \tau_0' \phi ((V_a \beta)^{-1} \theta / \sigma \exp(a_2 \sigma_{\text{пол}} - a_1))$

$$\lg \langle \tau_{\text{пол}} \rangle = -9.83, \sigma_{\text{пол}} = U_0' / \gamma' = 103 \text{ Мпа},$$

$$\theta_{\text{пол}} = \gamma' / a_2 = 13.22 \text{ кДж/моль}, 10^3 / T_{\text{пол}} = 0.63.$$

Как видно, смещение полюса по обратной температурной шкале невелико, всего 0.63 единицы и при графической экстраполяции может быть не замечено. Смещение полюса по шкале $\lg \tau$ более значительное. Из двух эквивалентных формул (12) и (16) мы отдаляем предпочтение первой, как менее громоздкой и имеющей физический смысл.

Восстановление долговечности по формуле (12) с найденными параметрами показывает хорошее согласие с экспериментом. Таким образом, корректное определение температурного коэффициента энергии активации q привело к важному уточнению: температурно-временная зависимость прочности ПММА описывается не формулой (9), а формулой (12).

Полиэтилентерефталат. Может показаться, что полученные результаты специфичны только для ПММА. Поэтому приведем расчеты еще для двух материалов – ПЭТФ и ПА-б. Температурно-временную зависимость прочности ПЭТФ принято описывать формулой Журкова (9), в которой: $U_0 = 222 \text{ кДж/моль}$; $\gamma = 1.4 \times 10^{-28} \text{ м}^3$; $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$; $\lambda = 4 \times 10^{-10} \text{ м}$; $V_a = 2.4 \times 10^{-29} \text{ м}^3$; $\beta = 5.8$; $v_0 = 10^{-13} \text{ с}^{-1}$; $l_0 = 2.3 \times 10^{-7} \text{ м}$; $v_{kp} = 700 \text{ м/с}$; $L = 10^{-2} \text{ м}$ [1, 2].

В таблице приведены рассчитанные значения $\sqrt{x_{kp}}$ и q . Температурная зависимость $\sqrt{x_{kp}}$ очень слаба и является незначимой. Глубина проникновения трещины в образец значительно меньше, чем у ПММА. Трещина прорастает максимум на три своих начальных размера. Можно сказать, что образец практически не повреждается за время жизни и разрушение происходит как мгновенный, критический акт. На основе данных таблицы получаем, что зависимость $\sqrt{x_{kp}}$ от напряжения описывается формулой

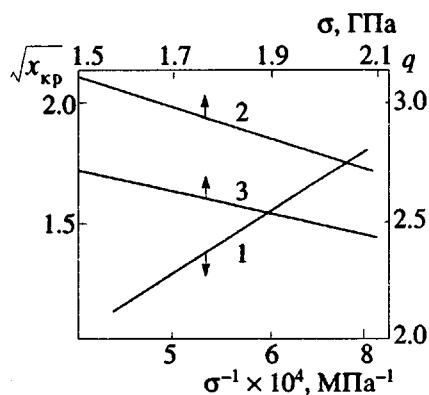


Рис. 3. Зависимость критического размера микротрешины $\sqrt{x_{kp}}$ (1) и термического коэффициента энергии активации q (2, 3) от напряжения и температуры для ПЭТФ. $T = -50$ (2) и 20° (3).

$$\sqrt{x_{kp}} = \alpha_0 + \alpha_1 \sigma^{-1}. \quad (17)$$

Здесь $\alpha_0 = 0.017$; $\alpha_1 = 2538$ МПа (рис. 3). Температурно-силовая зависимость коэффициента q имеет вид

$$q = (U_0 - U'_0) \theta^{-1} - a_3 \sigma \theta^{-1}, \quad (18)$$

где $U'_0 = V_a \beta \alpha_1 = 214$ кДж/моль; $a_3 = V_a \beta \alpha_0 = 2.38 \times 10^{-30}$ м³ (рис. 2). Для ПММА было обнаружено возрастание коэффициента q с напряжением и падение с температурой. Для ПЭТФ, наоборот, q убывает с напряжением; температурная зависимость q такая же, как у ПММА. Для долговечности ПЭТФ получаем выражение

$$\tau = A \exp [(U'_0 - \gamma' \sigma) / \theta]. \quad (19)$$

Предэкспоненциальный множитель здесь имеет такую же структуру, что и в формуле (13). Структурно-чувствительный коэффициент $\gamma' = -V_a \beta - a_3 = 1.37 \times 10^{-28}$ м³. Вновь, как и для ПММА, энергия активации U'_0 в выражении (19) не совпадает с энергией элементарного акта U_0 , точнее она на 3.5% меньше. Структурно-чувствительный коэффициент γ' меньше $V_a \beta$ на 2%. Расчет долговечности по формуле (19) показывает хорошее согласие с экспериментом.

Поликарбонат (ПА-6). Температурно-временную зависимость прочности капрона принято описывать формулой типа (16), т.е. формулой со смешенным полюсом [1, 4]. Необходимые для расчета значения констант можно найти в работах [1, 2, 4]: $U_0 = 188$ кДж/моль; $\gamma = 2.06 \times 10^{-28}$ м³; $\tau_0 = 10^{-12}$ с; $T_{\text{пол}} = 763$ К; $\lambda = 4 \times 10^{-10}$ м; $V_a = 1.7 \times 10^{-29}$ м³; $\beta = 12$; $v_0 = 10^{13}$ с⁻¹; $l_0 = 2.9 \times 10^{-7}$ м; $v_{kp} = 700$ м/с; $L = 10^{-2}$ м.

В таблице и на рис. 4 представлены рассчитанные значения $\sqrt{x_{kp}}$ и q . Хотя температурная

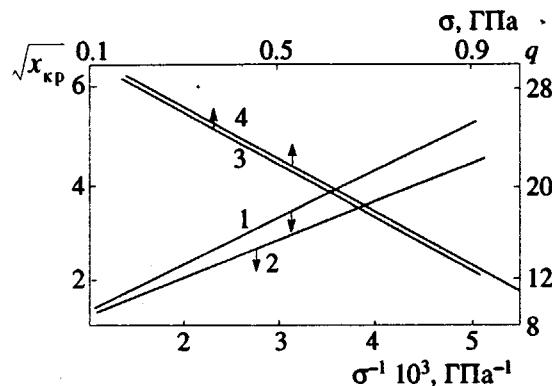


Рис. 4. Зависимость критического размера микротрешины $\sqrt{x_{kp}}$ и температурного коэффициента энергии активации q от напряжения и температуры для поликарбоната. $T = -20$ (1, 3) и 60° (2, 4).

зависимость $\sqrt{x_{kp}}$ значительно слабее силовой, она значима и пренебречь ею нельзя. Глубина прорастания трещины в материал, как и в предыдущих случаях, крайне незначительна и не превышает 30 начальных размеров. Зависимость $\sqrt{x_{kp}}$ от напряжения и температуры имеет вид

$$\sqrt{x_{kp}} = \alpha_0 + \alpha_1 \sigma^{-1} + \alpha_2 \theta - a_3 \sigma^{-1} \theta, \quad (20)$$

где $\alpha_0 = 0.008$; $\alpha_1 = 1534$ МПа; $\alpha_2 = 0.18$ моль/кДж; $a_3 = 1.64 \times 10^{29}$ м³. Температурно-силовая зависимость коэффициента q равна

$$q = a_1 - a_2 \sigma - (U'_0 - U_0) \theta^{-1} - a_3 \sigma \theta^{-1}, \quad (21)$$

где $a_1 = V_a \beta \alpha_3 = 33.84$; $a_2 = V_a \beta \alpha_2 = 0.02$ МПа⁻¹; $U'_0 = V_a \beta \alpha_1 = 190$ кДж/моль; $a_3 = V_a \beta \alpha_0 = 2 \times 10^{-30}$ м³. Из рис. 4 видно, что температурная зависимость q слабая в отличие от ПММА и ПЭТФ.

Для долговечности ПА-6 вновь получаем формулу типа (12), которая, как было показано, приводит к смещению полюса. Структурно-чувствительный коэффициент $\gamma' = V_a \beta - a_3 = 2.04 \times 10^{-28}$ м³, что на 1% меньше, чем $V_a \beta$. Энергия активации U'_0 на 1.2% больше энергии элементарного акта U_0 . Параметры полюса: $\sigma_{\text{пол}} = U'_0 / \gamma' = 1548$ МПа; $\theta_{\text{пол}} = \gamma' / a_2 = 5.61$ кДж/моль; $T_{\text{пол}} = 675$ К; $\lg \langle \tau \rangle_{\text{пол}} = -11.2$. Расчет долговечности по полученной формуле показывает хорошее согласие с экспериментом.

Ранее упоминалось о критическом напряжении: σ_{kp} – это напряжение, начиная с которого медленная термофлуктуационная стадия отсутствует и трещина распространяется атермически

с предельной скоростью v_{kp} . Критическое напряжение получается из условия $x_{kp} = 1$ и для ПА-6

$$\sigma_{kp} = \frac{U'_0 - a_1\theta}{\gamma' + a_2\theta}. \quad (22)$$

Оно оказывается зависящим от температуры, а именно, уменьшается с ростом температуры, что представляется естественным. Температурная зависимость критического напряжения является следствием такой же зависимости x_{kp} и, если она незначима, как, например, для ПЭТФ, то критическое напряжение оказывается независящим от температуры.

Обобщенное кинетическое уравнение. Выше мы получили для трех материалов следующее: температурный коэффициент энергии активации элементарного акта разрушения зависит от напряжения и температуры. Следствием этого является смещение полюса в формуле для долговечности. Попытаемся ответить на вопрос, как нужно изменить кинетические уравнения (1) и (2) термофлуктуационной теории, чтобы должным образом учесть обнаруженные эффекты.

Рост микротрешины управляет локальными параметрами: напряжением σ^* и температурой θ^* в вершине движущейся трещины. Поэтому скорость трещины на флукуационной стадии развития следует записать как

$$v_f = \lambda v_0 \exp[-U(\sigma^*, \theta^*)/\theta^*]. \quad (23)$$

Локальное напряжение σ^* связано с名义ным напряжением σ вдали от трещины [2].

$$\sigma^* = \beta\sigma\sqrt{l/l_0} = \beta\sigma\sqrt{x}. \quad (24)$$

Локальная температура θ^* тоже, несомненно, связана с температурой образца вдали от трещины. Эта связь, к сожалению, неизвестна, поэтому пока примем самое простое предположение: $\theta^* = \theta$ где $\theta = kT$ — температура опыта. Разложим энергию активации элементарного акта в формуле (22) в ряд по ее локальным аргументам вплоть до квадратичного перекрестного члена

$$\begin{aligned} U(\sigma^*, \theta^*) &= U_0 - a_1\theta - V_a\sigma^* + a_2\theta\sigma^* \\ &= U_0 - a_1\theta - V_a\beta\sigma\sqrt{x} + a_2\beta\sigma\theta\sqrt{x}. \end{aligned} \quad (25)$$

Если обозначить

$$\omega(\theta) = V_a - a_2\theta, \quad (26)$$

то дальнейшие рассуждения сводятся к каноническому варианту термофлуктуационной теории, только флукуационный объем $\omega(\theta)$ оказывается зависящим от температуры. Термо-

флукуационная скорость трещины v_f теперь может быть записана в виде

$$\begin{aligned} v_f &= \lambda v_0 \exp[-(U_0 - a_1\theta - V_a\beta\sigma\sqrt{x} + \\ &+ a_2\beta\sigma\theta\sqrt{x})/\theta]. \end{aligned} \quad (27)$$

Обобщенные кинетические уравнения (1) и (27) как раз приводят к формуле долговечности типа (12) со смещенным полюсом.

Для ПММА температурно-силовая зависимость термического коэффициента энергии активации q убывает с напряжением и возрастает с температурой; для ПЭТФ — убывает с напряжением и температурой; для ПА-6 — убывает с напряжением и возрастает с температурой.

Критический размер микротрешины убывает с напряжением и температурой. Глубина проникновения трещин в материал на термофлуктуационной стадии ее развития крайне незначительна. Образец практически не повреждается и разрушение происходит практически мгновенно атермическим образом.

Термофлуктуационная теория предсказывает, что энергия активации разрушения совпадает с энергией элементарного акта, а структурно-чувствительный коэффициент равен $V_a\beta$. Обнаруженная температурно-силовая зависимость коэффициента q приводит к тому, что во всех исследованных случаях такого совпадения нет: $U'_0 = U_0 + \Delta U$; $\gamma' = \gamma + \Delta\gamma$, причем дефект энергии активации ΔU и структурно-чувствительного коэффициента $\Delta\gamma$ может иметь разный знак. Для ПММА и ПА-6 $\Delta U > 0$, для ПЭТФ $\Delta U < 0$; $\Delta\gamma < 0$ для всех трех материалов. Абсолютные значения дефектов ΔU и $\Delta\gamma$ не превышают 3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1985.
2. Карташов Э.М. // Современные представления кинетической термофлуктуационной теории прочности полимеров. Итоги науки. Т. 27. М.: Наука, 1991.
3. Валишин А.А., Карташов Э.М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 877.
4. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 77.
5. Ратнер С.Б. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 680.

On the Temperature Factor of Activation Energy of Fracture

A. A. Valishin and E. M. Kartashov

Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Prospekt Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – In the kinetic thermofluctuational theory of strength, the question of the temperature dependence of activation energy of fracture has not been studied. We propose a method for the evaluation of the temperature coefficient of activation energy which plays an important part in the theory of strength and durability. Using the examples of polymethylmethacrylate, polyethyleneterephthalate, and polyamide, it is shown that this coefficient is not a constant and that it depends on stress and temperature. The form of the dependence on temperature and stress was established. The variance of the temperature coefficient in some cases leads to a durability formula with a displaced pole. Activation energy in the durability formula is not equivalent to the energy barrier of the elementary act of fracture. Comparison of the theoretical predictions with experimental results shows a reasonable agreement between them. A generalization is proposed for a kinetic equation of the thermofluctuational theory that allows one to take into account the temperature dependence of activation energy of the elementary act and, therefore, to derive a durability formula based on the proposed physical concepts.