

УДК 541.64.539.3

ФОРМУЛА ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ВОЗМОЖНЫ ЛИ ВАРИАНТЫ?

© 1996 г. Л. А. Лайус

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 15.09.95 г.

Известно, что долговечность твердых тел, в том числе полимеров хорошо описывается экспоненциальной формулой Журкова. В соответствии с этой формулой логарифм долговечности линейно зависит от приложенного к телу растягивающего напряжения. Эта формула явилась основой для построения общепризнанной кинетической концепции прочности. Однако анализ опубликованных экспериментальных данных показывает, что хорошее приближение получается и при замене напряжения в первой степени на квадрат его величины. Анализируются причины, обусловливающие такую возможность, обсуждаются вытекающие отсюда следствия.

Термофлуктуационная концепция прочности, развитая в работах Журкова и его последователей, основывается на предположении, что химические связи в нагруженных телах рвутся под действием напряжений, возникающих в результате теплового движения атомов, а внешняя нагрузка снижает величину потенциального барьера, ускоряя разрыв связей. Под влиянием этих факторов прочность материала оказывается величиной не фиксированной, а зависящей от длительности действия нагрузки. Длительность τ жизни образца под нагрузкой σ при температуре T выражается формулой

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (1)$$

где τ_0 , U_0 и γ – константы.

На основании этой эмпирической формулы была развита концепция длительной прочности твердых тел [1], в соответствии с которой τ_0 трактуется как период колебаний атомов, U_0 – энергия активации разрыва связей, γ – так называемый структурно-чувствительный коэффициент. В формуле (1) заложено предположение, что энергия ΔU , накапливающаяся на связях за счет работы внешнего напряжения σ и снижающая величину потенциального барьера разрыва связи, пропорциональна этому напряжению: $\Delta U = \gamma\sigma$. Однако такое предположение далеко не очевидно. Если представить себе тело в виде системы последовательно-параллельно соединенных упругих элементов, то легко показать, что при изменении нагрузки энергия ΔA_i , запасенная в любом i -м элементе, изменяется пропорционально не нагрузке, а полной упругой энергии ΔA , запасенной в теле.

Кинетическая природа прочности наиболее отчетливо проявляется в отсутствии пластического течения при малых деформациях, т.е. в области упругого деформирования. Эти условия в наибольшей мере отвечают сохранению неизменной структуры материала в течение действия напряжения. В линейно-упругой области энергия деформирования тела изменяется пропорционально квадрату приложенной нагрузки (и напряжения). Считая, что аналогичным образом изменяется энергия активации и разрушение связей при нагружении тела (работа внешних сил распределяется по связям) и сохраняя в неприкословенности кинетическую концепцию разрушения, формулу для долговечности логично было бы записать в виде

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_0 - \alpha\sigma^2}{RT}} \quad (2)$$

Смысл величин τ , τ_0 и E_0 соответствует величинам τ , τ_0 и U_0 в формуле (1). Новые обозначения введены лишь для того, чтобы избежать путаницы в дальнейшем изложении; α – постоянная, не зависящая от напряжения.

Формулы (1) и (2) предсказывают различный ход зависимости логарифма долговечности от напряжения: первая – линейный, вторая – квадратичный относительно напряжения. Казалось бы, что поскольку формулы (1) и (2) – взаимоисключающие, решить вопрос о выборе правильной формулы очень просто. Достаточно построить зависимости $\lg \tau$ от σ и от σ^2 и оценить их линейность. А так как имеется большое количество данных, свидетельствующих о справедливости формулы (1), вопрос, казалось бы, автоматически решается в ее пользу.

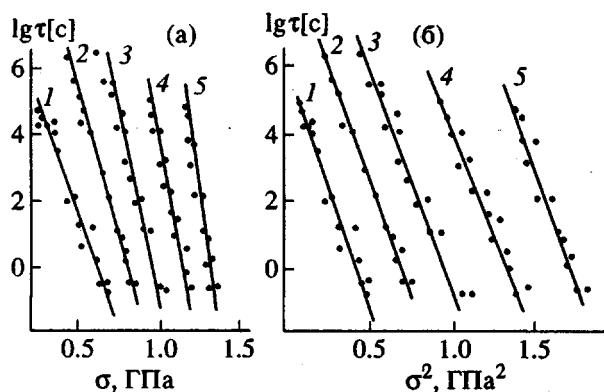


Рис. 1. Долговечность капроновых волокон в координатах $\lg \tau - \sigma$ (а) и $\lg \tau - \sigma^2$ (б) при 403 (1), 353 (2), 291 (3), 213 (4) и 163 К (5). По данным работы [2].

В действительности это не совсем так. На рис. 1 и 2 представлены результаты испытаний капронового и триацетатцеллюлозного волокон, построенные в координатах $\lg \tau - \sigma^2$ и для сравнения – в координатах $\lg \tau - \sigma$. Данные взяты из работы [2]. Обработку этих данных по методу наименьших квадратов не производили, поскольку такая обработка имела бы смысл лишь при наличии первичных цифровых данных, которых в распоряжении автора не было. Однако видно, что в обоих случаях точки ложатся на прямые с одинаковым успехом. Можно привести большое количество данных из других работ, подтверждающих общую картину. Исключений немного. Поэтому при данном рассмотрении автор не принимал их во внимание.

Возникает вопрос, как могут существовать ситуации, в которых одни и те же результаты в разных системах координат представляются линейными зависимостями. Ответ на него оказывается

Таблица 1. Значения коэффициентов α и a при разных температурах для капроновых и триацетатцеллюлозных волокон, рассчитанные по рис. 1 и 2

Температура испытания, К	$\alpha \times 10^{14}$, Дж/(моль Па ²)	$a \times 10^{18}$, Па ⁻²
Капроновые волокна		
403	11.0	34
353	9.4	32
291	7.5	30
213	5.1	39
161	3.8	28
Триацетатцеллюлозные волокна		
292	128	530
213	94	530
153	77	609

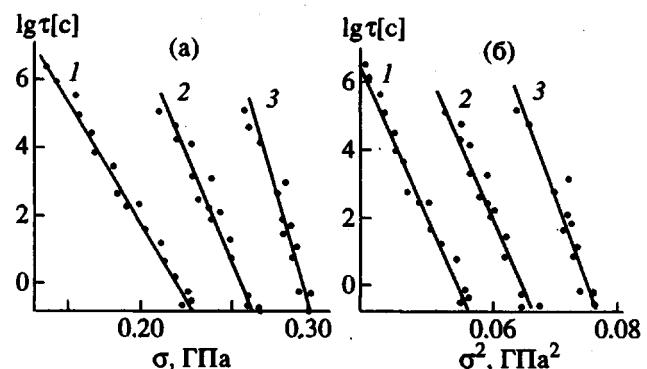


Рис. 2. Долговечность триацетатцеллюлозных волокон в координатах $\lg \tau - \sigma$ (а) и $\lg \tau - \sigma^2$ (б) при 291 (1), 213 (2) и 153 К (3). По данным работы [2].

ется достаточно простым. Причин, по крайней мере, две. Во-первых, в экспериментах на долговечность (при заданной температуре) используется сравнительно узкая область нагрузок (что диктуется необходимостью уложиться в экспериментально приемлемый диапазон долговечностей). Во-вторых, тем, что разброс данных по долговечности весьма велик, так что различия в кривизне экспериментальных зависимостей в этих двух системах координат оказываются незначительными. По указанным причинам эксперимент не может дать однозначный ответ на поставленный вопрос. Обе формулы оказываются приемлемыми.

Однако между ними есть существенное различие. А именно, семейство прямых, построенных в соответствии с формулой (2), отвечающих разным температурам, не образует веера линий, исходящих из одного полюса. Скорее их следует рассматривать как параллельные. Это означает, что формулу (2) следовало бы написать в виде

$$\tau = t_0 e^{\frac{E_0}{RT} - a\sigma^2}, \quad (3)$$

где a – постоянная величина, не зависящая от температуры и напряжения.

Независимость величины a от температуры, на первый взгляд, является нелогичной, так как из сравнения выражений (3) и (2) видно, что $a = \alpha/RT$. Такая ситуация возможна только в том случае, если α растет пропорционально увеличению температуры. Это, как оказалось, во многих случаях близко к действительности. В табл. 1 приведены рассчитанные по данным рис. 1 и 2 значения α для капроновых и триацетатцеллюлозных волокон. Как видно, α изменяется так, что отношение α/RT остается практически постоянным. Существование температурной зависимости α логично связать с изменением модуля упругости исследуемого объекта. Действительно, мы

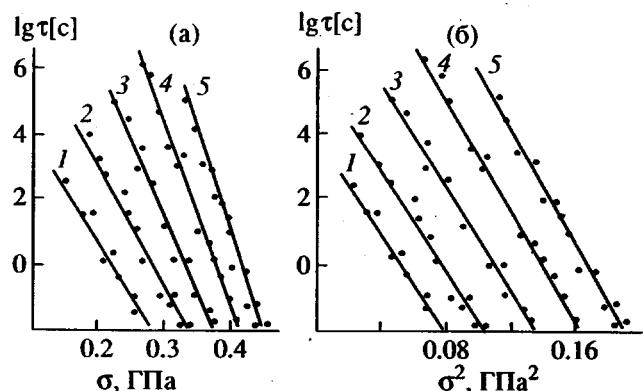


Рис. 3. Долговечность ориентированных ($\lambda = 2.16$) пленок полиимида БЗФ в координатах $\lg \tau - \sigma$ (а) и $\lg \tau - \sigma^2$ (б) при 473 (1), 423 (2), 353 (3), 291 (4) и 238 К (5). По данным работы [5].

предположили, что изменение энергии активации разрушения нагруженных связей ($\Delta E = \alpha \sigma^2$) уменьшается пропорционально изменению упругой энергии всего образца: $\Delta E \sim \Delta A$; причем $\Delta A = f^2/2k = f^2/2SGl = V\sigma^2/2G$, где f – растягивающая сила, S – сечение образца, l – его длина, V – объем, G – модуль упругости, k – жесткость. Отсюда следует, что $\alpha \sim V/2G$ и $a \sim V/2GRT$. Чтобы величина a была бы независящей от температуры, необходимо, чтобы произведение GT было бы постоянным.

Данных по изменению модуля упругости волокон, представленных на рис. 1 и 2, в работах [1, 2], к сожалению, не содержится. Поэтому проверить непосредственно справедливость выдвинутого утверждения не представляется возможным. Однако известны опубликованные данные по температурной зависимости модуля упругости полимерных волокон разного химического строения. Например, согласно работе [3], модуль упругости полиимида, полученного на основе диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамина формулы

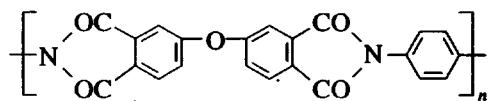
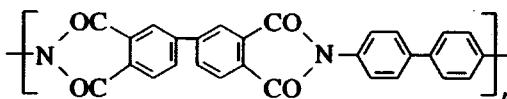


Таблица 2. Изменение модуля упругости G , величины $1/GT$ и параметра a в зависимости от температуры для полиимида БЗФ в ориентированном состоянии, $\lambda = 2.16$

Температура испытания, К	G , ГПа	$1/GT \times 10^4$, (ГПа К) $^{-1}$	$a \times 10^{18}$, Па $^{-2}$
250	12.6	3.2	195
300	11.2	3.0	195
350	10.0	2.9	172
400	8.9	2.7	172
450	7.9	2.7	172
500	7.1	2.7	172

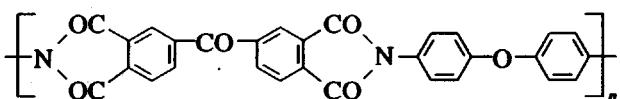
в области 250–650 К изменяется в интервале 90–35 ГПа, что приводит к варьированию величины $1/GT$ в пределах 4.3×10^{-5} – 3.6×10^{-5} (ГПа К) $^{-1}$. Для полиимида, получаемого на основе диангидрида дифенилтетракарбоновой кислоты и бензидина



в области 250–700 К модуль упругости меняется от 48 до 20 ГПа, а величина $1/GT$ – от 8.3×10^{-5} до 6.3×10^{-5} (ГПа К) $^{-1}$, т.е. тангенс угла наклона зависимостей долговечностей от напряжения изменяется в пределах 20–25%.

Эти расчеты показывают, что изменение модуля упругости указанных объектов в значительной мере способно нивелировать изменения величины $1/GT$ с температурой. Поэтому в указанном температурном диапазоне для этих объектов можно было бы ожидать, что зависимости $\lg \tau - \sigma^2$ будут практически параллельны и величина a постоянна. Аналогичную картину можно наблюдать и для других полиимидов, температурные зависимости модуля упругости которых приведены в работе [4]. К сожалению, для упомянутых выше полимеров нет данных по долговечности. Для других же объектов в литературе можно найти данные по долговечности, но отсутствуют данные по температурной зависимости модуля упругости.

Этот пробел, однако, частично можно заполнить результатами, представленными в диссертации Кузнецова [5], по изменению долговечности и модуля упругости ориентированных пленок полиимида, полученного на основе диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира (БЗФ)



Из рис. 3 и табл. 2 видно, что графики $\lg \tau - \sigma^2$ в диапазоне температур 238–473 К располагаются почти параллельно друг другу: коэффициент a изменяется в пределах 195 – 172 ГПа $^{-2}$, а величина $1/GT$ – в пределах 3.2×10^{-4} – 2.7×10^{-4} (ГПа К) $^{-1}$. Таким образом, имеются основания считать, что влияние температуры на коэффициент a , если не полностью, то в значительной мере действительно компенсируется изменением модуля упругости.

Из представленных на рис. 1–3 результатов может создаться впечатление, что в координатах $\lg \tau - \sigma^2$ прямые в принципе должны располагаться параллельно друг другу, а отклонения от параллельности обусловлены случайными причинами. Однако такая параллельность не диктуется какими-либо физическими соображениями и при

расширении температурного диапазона измерений она вполне может нарушаться.

Экспериментальное определение констант в уравнениях (2) и (3) не представляет труда и выполняется с помощью простых приемов, аналогичных тем, которые используются при обработке результатов по уравнению Журкова. Такие расчеты были выполнены для примеров, представленных на рис. 1–3.

Значения t_0 и E_0 , найденные указанным способом, оказались равными: для капроновых волокон 10^{-3} с и 95 кДж/моль, для триацетатцеллюлозных волокон 10^{-4} с и 85 кДж/моль, для ориентированной полиимидной пленки 10^{-8} с и 110 кДж/моль. Полученные значения заметно отличаются от соответствующих параметров уравнения Журкова. В последнем, как правило, $t_0 = 10^{-12}$ – 10^{-14} с, а энергия активации U_0 в ~2 раза выше полученных значений E_0 . Отсюда следует, что выбор вида зависимости между долговечностью и нагрузкой является важным фактором, определяющим величину параметров кинетического уравнения разрушения. Это особенно важно в связи с тем, что от абсолютных значений t_0 и U_0 (или соответственно t_0 и E_0) зависит их физическая интерпретация и понимание механизма разрушения.

Коэффициент α имеет простой физический смысл. Согласно принятому выше постулату, $\Delta E \sim \Delta A$, а $\Delta A = V\sigma^2/2G$. Если V – это объем, содержащий 1 моль межатомных связей, все из которых равнозначны и нагружаются равномерно под действием напряжения, то $\Delta E = \Delta A$ (так как вся энергия деформирования образца равномерно распределяется по его связям) и $\alpha = V/2G$. Это значит, что параметр α определяется упругостью вещества (вернее его податливостью) и характеризует способность вещества запасать упругую энергию.

Казалось бы, что соотношение $\alpha = V/2G$ дает возможность рассчитать величину α способом, не зависимым от опытов по определению долговечности. Однако оказалось, что значение α , найденное из экспериментов и полученное расчетным путем, существенно различается. Например, для ориентированной пленки БЗФ (по данным рис. 3 и табл. 2) при 350 К $a = 170 \times 10^{-18}$ (Па) $^{-2}$ и $\alpha = aRT = 4.9 \times 10^{-13}$ Дж/Па 2 моль. А по формуле $\alpha = V/2G$, приняв в качестве V мольный объем, равный 0.347×10^{-3} м 3 , а $G = 10$ ГПа, получим $\alpha = 1.7 \times 10^{-14}$ Дж/Па 2 моль, т.е. величину, в 30 раз меньшую.

Эти расхождения обусловлены теми же причинами, которые обуславливают расхождения между расчетными и измеренными на опыте значениями γ в формуле (1) – неравномерностью распределения нагрузки по связям и наличием перенапряженных связей. Эта проблема подробно обсуждается в работе [1]. Отметим только, что

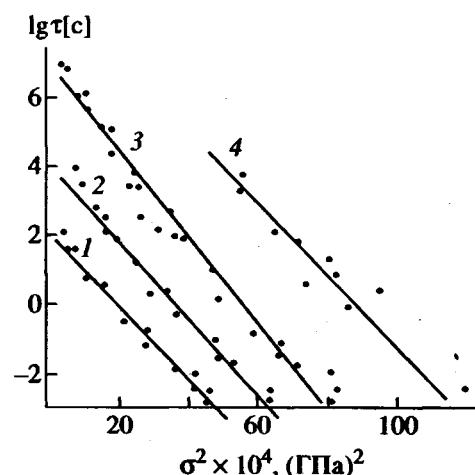


Рис. 4. Долговечность ПММА в координатах $\lg t - \sigma^2$ при 343 (1), 323 (2), 291 (3) и 250 К (4). По данным работы [1].

полученное 30-кратное расхождение опыта с расчетом в предыдущем примере в действительности должно быть еще выше, поскольку мольный объем V содержит не один, а несколько молей связей, и использованное при расчетах α значение V должно быть несколько занижено. Отсюда видно, что для расчета α независимым путем необходимо детальная молекулярная модель нагружаемого тела.

Здесь отметим различия в интерпретации параметров α и γ . Последний параметр авторами [1] трактуется как объем, занимаемый одним атомом, т.е. является молекулярной характеристикой вещества. Параметр же α является характеристикой его механического поведения.

Справедливо ради следовать заметить, что при большом увеличении диапазона нагрузок в сторону низких значений σ на графиках $\lg t - \sigma^2$ в ряде случаев можно наблюдать слабую тенденцию к их искривлению. Например, это имеет место в случае с ПММА (рис. 4), а также с неполимерными веществами – алюминием и медью. Однако эти факты вряд ли можно считать аргументами, способными перечеркнуть все сказанное выше. Аналитики и создатели кинетической концепции разрушения указывают, что в области малых нагрузок отклонения в сторону увеличения $\lg t$ неизбежны и обусловлены рекомбинацией разрывающихся связей. В противном случае следовало бы ожидать самопроизвольного разрушения ненагруженных материалов в ограниченные временные сроки. Невозможно указать нагрузки, при которых этот фактор должен начать проявляться. Возможно, что упомянутое выше искривление зависимости $\lg t$ от σ^2 обусловлено проявлением указанного

фактора, в то время как при построении графиков $\lg t - \sigma$ его влияние остается незаметным.

В заключение отметим, что рассмотренный здесь случай постоянства упругих характеристик связей и независимости их от величины приложенной нагрузки, приводящий к квадратичной зависимости энергии активации от ее величины, на самом деле нереален. Однако нет бесспорных оснований считать, что и линейная зависимость сблюдается строго.

Отклонения от нее приводят к изменению расчетных кинетических констант процесса разрушения. Поэтому теоретическое обоснование вида указанной зависимости может иметь важное значение для уточнения деталей механизма разрушения твердых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
2. Журков С.Н., Регель В.Р., Санфирова Т.П. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 6. С. 1092.
3. Бронников С.В., Веттегренъ В.И., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 920.
4. Бронников С.В., Веттегренъ В.И., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1963.
5. Кузнецов Н.П. Дис. ... канд. физ-мат. наук. Л: ИВС АН СССР, 1979.

The Durability Formula for Solid Bodies: Is There an Alternative to Zhurkov's Equation?

L. A. Laius

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—It is well known that the durability of solid bodies, polymers in particular, is satisfactorily described by the exponential formula first suggested by Zhurkov. According to this formula, logarithmic durability is a linear function of the tensile stress applied to the body. This formula was the cornerstone of the commonly accepted kinetic theory of strength. However, analysis of the published data reveals that using the squared stress instead of the common stress also gives a good approximation. The causes that enable this feature are analyzed; the possible consequences are discussed.

Сдано в набор 24.04.96 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Тираж 518 экз.

Подписано к печати 26.06.96 г.

Усл. кр.-отт. 12.6

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 21.9

Бум. л. 12.0

Зак. 32