

УДК 541.64:539.3

## ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕЙЗОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ ИХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ

© 1997 г. Г. М. Луковкин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 16.05.96 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

При изучении кинетики накопления микротрецчин и крейзов часто используются экспериментальные методы, регистрирующие их появление с некоторым запозданием вследствие конечной чувствительности к происходящим изменениям. Предлагается методика обработки экспериментальных данных, позволяющая получить функции распределения микротрецчин в зависимости от времени их возникновения и деформации.

Опубликован ряд работ [1–6], посвященных динамике развития локализованного крейзинга в аморфных стеклообразных полимерах при одновременном растяжении с постоянной скоростью и под постоянной нагрузкой. В данных работах получены количественные выражения для скорости накопления крейзов. Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей показывает хорошее соответствие между ними. Это позволяет рассматривать исходные предположения, использованные при выводе теоретических зависимостей, как удовлетворительные.

Вместе с тем наряду с изложением аксиоматики использованного подхода были сформулированы и представления о том, что экспериментальные кривые накопления крейзов не являются, строго говоря, кинетическими в общепринятом смысле этого слова. Классическое определение кинетической кривой предполагает совпадение моментов возникновения нового объекта и его регистрации во времени. Именно такое условие оказывается нарушенным при регистрации кривых накопления крейзов, как и при регистрации кривых накопления субмикро- и микротрецчин при изучении процессов разрушения. В самом деле крейз (или микротрецца) может быть экспериментально обнаружен как возникшее нарушение исходной структуры материала либо как следствие накопления им различий с окружающей средой (методы рассеяния электромагнитного и корпускулярного излучений на разных уровнях, а также различные микроскопические методы), либо по изменениям свойств материала, не связанных однозначно с фактом зарождения (например, увеличение концентрации свободных радикалов в материале под действием механических нагрузок). И в том, и в другом случае не имеется никаких априорных доводов, позволяющих отож-

дествить моменты обнаружения и возникновения изучаемого объекта. По изложенным выше причинам в настоящей работе предпринята попытка построения теоретической процедуры восстановления истинных кинетических кривых зарождения крейзов по экспериментально наблюдаемым кривым их накопления.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цель настоящей работы – расчет кривой накопления крейзов  $n(t, s, l)$  во времени  $t$  при уровне механического напряжения  $s$ , определяемой с помощью экспериментального метода, имеющего предел разрешения  $l$  ( $l$  – минимальный размер объекта, который можно обнаружить данным методом). Для локализованного крейзинга задача дополнительно усложняется тем, что ансамбль крейзов немонотоничен по скорости роста  $v$ . Указанная немонотоничность описывается функцией распределения по скорости роста крейзов  $p(v)$ , форма которой была определена ранее [1–4]. Пусть далее существует функция  $P(T)$ , описывающая закон зарождения крейзов при заданных условиях во времени (при необходимости легко перейти от переменной  $T$  к деформации). При сделанных предположениях кривая накопления определяется подсчетом числа крейзов, зародившихся на интервале времени  $(0, t)$ , причем в зависимости от времени зарождения  $T$  скорость роста должна быть не менее чем  $v = l(t - T)$ :

$$n(t, s, l) = N(s) \int_0^t P(T) \times \\ \times \left( \int_{l/(t-T)}^{\infty} (\exp(-v^2/2\langle v \rangle^2)) \langle v \rangle^{-2} v dv \right) dT \quad (1)$$

В выражении (1) учтена в явном виде форма распределения крейзов по скорости роста, в которой  $\langle v \rangle$  – наиболее вероятная скорость и  $N(s)$  определяется из условий нормировки функции распределения по скорости роста как число крейзов, для которых при уровне напряжения  $s$  оказывается выполненным условие зарождения.

Соотношение (1) – вполне строгое. Вместе с тем его точное решение относительно  $P(T)$  достаточно сложно, поэтому обсудим возможные упрощения. Как следует из результатов приведенных выше работ, подавляющее большинство зародившихся крейзов обнаруживаются оптическими методами в интервале деформаций 2–5%, что соответствует достаточно малым временам зарождения. Поскольку нас интересует решение (1) в широком интервале деформации (или времени), указанная особенность крейзинга позволяет принять нижний предел внутреннего интеграла равным  $1/t$ . Кроме того, рассмотрение решения (1) на больших интервалах переменных позволяет принять  $\langle v \rangle$  постоянной, что дополнительно упрощает решение. С учетом изложенного выше из выражения (1) после интегрирования по скорости роста получаем

$$n(t, s, l) = N(s) \exp(-l^2 / (\langle v \rangle^2 t^2)) \int_0^t P(T) dT \quad (2)$$

В указанных работах выражение (2) использовали для вычисления кривых накопления крейзов с привлечением модельных функций  $P(T)$ . Теперь используем это выражение для определения  $P(T)$  из экспериментальных данных. Для этого соберем в левой части выражения (2) все члены, зависящие явно от времени, и продифференцируем затем левую часть по  $t$ , а правую по верхнему пределу интеграла. Окончательно получим

$$P(t) = (1/N(s)) \exp(l^2 / (\langle v \rangle^2 t^2)) \times \\ \times \left[ \frac{dn(t, s, l)}{dt} - \frac{2n(t, s, l)l^2}{\langle v \rangle^2 t^3} \right] \quad (3)$$

Поскольку кривые накопления крейзов экспериментально определяются при различных уровнях напряжения или скорости деформации, в выражении (3) удобно перейти от переменного времени к деформации с помощью очевидного соотношения  $d\varepsilon = (1/L)udt$ , где  $u$  – скорость деформации и  $L$  – длина образца. Для наиболее распространенных вариантов экспериментов по растяжению с постоянной скоростью или под постоянной нагрузкой последнее соотношение упрощается. При изучении ползучести деформационная кривая удовлетворительно аппроксимируется двумя линейными участками, причем стадия неустановившейся деформации сравнительно непродолжительна (несколько процентов деформа-

ции) и на больших интервалах изменения времени или деформации процесс может рассматриваться как протекающий с постоянной скоростью. Для растяжения с постоянной скоростью последнее очевидно. С учетом сказанного замена переменных в формуле (3) достигается с помощью выражения  $\varepsilon = ut/L$ . Таким образом, при выборе в качестве переменной  $\varepsilon$  формула (3) приводится к виду

$$P(\varepsilon) = (u/(LN(s))) \exp([u^2 / \langle v \rangle^2] l^2 / \varepsilon^2 L^2) \times \\ \times \left[ \frac{dn}{d\varepsilon} - \frac{2nu^2 l^2}{\langle v \rangle^2 L^2 \varepsilon^3} \right] \quad (4)$$

Для используемых в настоящей работе экспериментальных данных возможна независимая оценка отношения  $u/\langle v \rangle$ . В общем случае эта величина является функцией  $u$ , вязкости среды и форм-фактора образца. Однако для условий экспериментов, приведшихся в работах [2–6], в интервале скоростей деформации  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  м/с это отношение близко к единице. Следовательно, для нашего случая выражение (4) сводится к следующему:

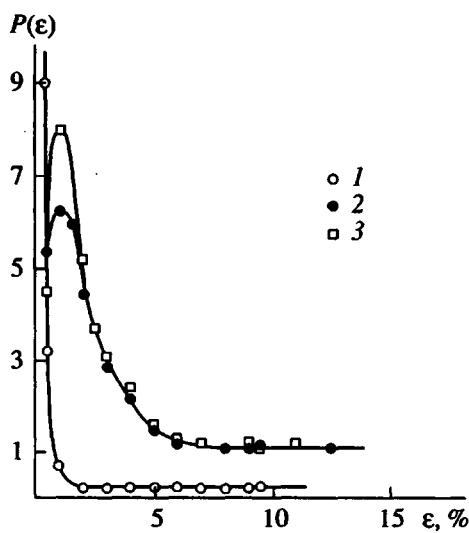
$$P(\varepsilon) = u/L(N(s)) \exp(l^2 / (L^2 \varepsilon^2)) \times \\ \times \left[ \frac{dn}{d\varepsilon} - \frac{2nl^2}{L^2 \varepsilon^3} \right] \quad (5)$$

Таким образом, если известны определенные в эксперименте зависимости  $n(t, s, l)$  или  $n(\varepsilon, s, l)$ , поставленная задача решается с помощью соотношений (3)–(5). С учетом результатов работы [2] нормировочная функция  $N(s)$  задается соотношением

$$N(s) = N \exp(-8E^2 \gamma^2 / (s^4 \langle r \rangle^2)),$$

где  $N$  – полное число дефектов материала, способных к инициированию крейзов,  $E$  – модуль упругости материала,  $\gamma$  – поверхностное натяжение на границе материал–среда и  $\langle r \rangle$  – наиболее вероятный размер дефекта.

На рисунке представлены результаты обработки экспериментальных кривых накопления крейзов в режимах одноосного растяжения с постоянной скоростью или под постоянной нагрузкой, приведенных в работах [2–6]. Для режима деформации с постоянной нагрузкой использовали данные, полученные для пленочных образцов ПЭТФ с толщиной 110 мкм и размерами рабочей части  $6 \times 22$  мм. Деформацию осуществляли в *n*-пропаноле при напряжении 14.3 МПа. В случае деформации с постоянной скоростью эксперимент проводили на аналогичных образцах в этаноле при скорости растяжения  $1.58 \times 10^{-4}$  и  $3.10 \times 10^{-5}$  м/с. Поскольку нас интересовали главным образом качественные отличия процессов зарождения крейзов в указанных режимах деформации, нор-



Функции распределения крейзов по деформации зарождения, рассчитанные для режимов растяжения под постоянной нагрузкой (1) и с постоянной скоростью  $1.58 \times 10^4$  (2) и  $3.1 \times 10^{-5}$  м/с (3).

мировку расчетных функций распределения на полное число крейзов не производили. Значение параметра  $l$  принимали таким же, как в цитируемых работах,  $l = 0.03$  мм (по данным оптической микроскопии). Как видно, кривые  $P(\epsilon)$  для различных режимов различаются. При этом кривая для деформации под постоянной нагрузкой имеет тенденцию к резкому возрастанию при малых деформациях, в то время как аналогичные кривые для постоянной скорости отслеживают изменения профиля напряжений при увеличении деформации. В обоих случаях на кривых распределения четко проявляется процесс инициирования крейзов при больших деформациях, обусловленный

длительным пребыванием материала под механической нагрузкой.

В результате предложенной процедуры можно получить функции распределения крейзов по времени или деформации, при которых происходит их зарождение. Как следствие, эта процедура позволяет определить истинную кинетическую кривую зарождения, поскольку является интегральной формой кривой распределения. Реализованный подход применен здесь к крейзингу стеклообразных полимеров, однако, как упоминалось выше, он не содержит никаких ограничений, обусловленных природой материала, и, по-видимому, может быть полезен при изучении процессов, связанных с разрушением.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Сточес Р.Н., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1784.
- Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2149.
- Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Бородулина Т.А., Заварова Т.Б., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2380.
- Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2192.
- Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 189.
- Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 788.

### The Distribution Functions of Crazes with Respect to Time and Strains of Formation

G. M. Lukovkin

Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—The experimental methods used for kinetic studies on microcracks and crazes have a delay time due to their finite sensitivity. A method to process experimental data, which provides a possibility to recover the distribution functions of microcracks with respect to the time and strain of appearance, is proposed.