УДК 539.3

Кинетика зарождения локальных микродефектов при квазихрупком разрушении полимеров и композитов на их основе

© А.А. Валишин[1,2], Т.С. Степанова[1]

[1] Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, Россия

[2] МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Статья посвящена образованию и накоплению локальных повреждений в зоне вынужденной эластичности перед фронтом трещины разрушения в полимерах и композитах на их основе. Описан механизм образования микрополостей перед фронтом трещины, а также механизм распада слабых узлов несущего каркаса материала. Получено кинетическое уравнение распада слабых узлов несущего каркаса и рассчитано время распада узла.

Ключевые слова: *полимеры, композиционные материалы на основе полимеров, трещина, зона вынужденной эластичности.*

Введение. Настоящая статья является продолжением и развитием работы [1], в которой показано, что в температурном диапазоне от температуры хрупкости до температуры стеклования в стеклообразных аморфных полимерах впереди трещины разрушения появляется зона неупругой вынужденно эластической деформации, которая выше температуры квазихрупкости вырождается в крейз.

Механизм образования микрополостей перед фронтом трещины. По данным фрактографических исследований поверхности излома разрушенных образцов, впереди трещины разрушения происходит разрыхление полимерного вещества — своего рода подготовка к разрушению. Это проявляется прежде всего в образовании и накоплении перед фронтом трещины множества микрополостей и вторичных субмикротрещин. Поэтому фронт трещины разрушения продвигается как бы через предварительно подготовленную среду, насыщенную микроповреждениями. Эти локальные повреждения имеют флуктуационное происхождение, являются следствием флуктуаций теплового движения и сами участвуют в тепловом движении, обладая некоторой подвижностью и как бы диффундируя навстречу трещине. Поэтому концентрация локальных повреждений особенно велика в непосредственной близости от фронта трещины и по мере удаления от него убывает.

Локальные микроповреждения интенсивно образуются на медленной, флуктуационной, «спокойной» стадии развития трещины. Фрактографические исследования показывают, что на глубину в доли или даже несколько микрометров полимерное вещество перед фронтом трещины насыщено микропорами. На атермической стадии слой вещества, примыкающий к фронту трещины, менее нарушен. Локальные повреждения здесь не успевают образоваться.

Образование и накопление локальных микроповреждений происходит при всех температурах с разной интенсивностью, но при температурах выше температуры хрупкости перед фронтом трещины параллельно развиваются два процесса: накопление локальных повреждений и вынужденная эластическая ползучесть. Эти процессы взаимосвязаны, но до некоторой степени и независимы. Они протекают с разными скоростями, так как связаны с различными типами межчастичных взаимодействий и разными формами теплового движения. Характер теплового движения в полимерах подробно рассмотрен в работе [3]. Многочисленные экспериментальные исследования, подытоженные в [1], свидетельствуют о том, что элементарные акты разрушения в линейных полимерах связаны с термофлуктуационным разрывом химических связей, прежде всего, связей главной валентности полимерных макромолекул, не означающих, что межмолекулярное взаимодействие не вносит вклад в процесс разрушения. Оба типа взаимодействий формируют сложный потенциальный рельеф, на котором происходят элементарные акты разрушения. Кроме того, межмолекулярное взаимодействие играет определяющую роль в процессах вынужденного эластического деформирования.

Относительную независимость процессов накопления микроповреждений и вынужденного эластического деформирования подтверждает тот факт, что образование и накопление микропор происходит как при хрупком разрушении ниже температуры хрупкости $T_{\text{хр}}$, когда эластическая зона отсутствует, так и в случае предельного вырождения эластической зоны в крейз при превышении температуры квазихрупкости $T_{\text{хр}}$.

Таким образом, выше температуры хрупкости в нагруженном полимерном образце перед фронтом трещины развиваются два процесса — накопление локальных повреждений и вынужденная эластическая ползучесть, приводящая к образованию перед трещиной разрушения зоны вынужденной эластичности. В работе [1] определены форма и размеры эластической зоны. Внешние напряжения (механического, термического или какого-либо другого происхождения) на микроскопическом уровне распределяются по химическим и межмолекулярным связям. За образование локальных повреждений ответственны химические связи, за вынужденную эластическую деформацию — межмолекулярные силы.

Структура материалов, как правило, микрогетерогенна по различным физическим и технологическим причинам, и, как следствие, в упругом в целом материале локально происходят неупругие явления: дислокации в кристаллах, неупругая вынужденная эластическая деформация в полимерах, микротрещины, микроразрывы, локальные нагревы и т. д. При этом тело в целом может вести себя как сплошное упругое однородное тело много больше размеров неоднородностей. Поэтому, например, условия подобия выполняются только до некоторого предела — часть тела имеет такие же свойства, что и все тело до тех пор, пока размер этих частей много больше размера неоднородностей.

Поле напряжений в реальном твердом теле ввиду его структурной микрогетерогенности в масштабах, сравнимых с пространственными и временными размерами неоднородностей, микронеоднородно в пространстве и нестационарно во времени. В частности, временная нестационарность обусловлена хаотичностью теплового движения элементов микроструктуры, вследствие чего нагрузка, приходящаяся на них (например, нагрузка на отдельные химические связи) пульсирует случайным образом. Поэтому в микрогетерогенном материале при любом макроскопическом напряженном состоянии возникает микромозаичное случайное пространственно-временное поле напряжений (и деформаций).

Наблюдаемое макроскопическое однородное, континуальное напряжение является результатом усреднения по временны́м промежуткам, много большим характерного времени теплового движения (например, периода колебаний около положения равновесия), и усреднения по пространственным объемам, много большим, чем характерный размер микронеоднородностей.

Микрогетерогенность структуры влечет соответствующую микрогетерогенность физических и механических свойств, в частности, модуль упругости, прочность и т. д. — это локальные характеристики, образующие в материале также случайные микронеоднородные пространственно-временные поля. Это приводит, например, к тому, что в макроскопически однородном, но микроскопически неоднородном материале появляются и с течением времени накапливаются локальные микроповреждения.

Все вышесказанное полностью относится и к полимерным материалам, а также к композиционным материалам на их основе. Более того, развитие вынужденной эластической деформации перед фронтом трещины создает дополнительную неоднородность различных физико-механических свойств: массовой плотности, упругости, прочности, электропроводности и др. Предельное вырождение эластической зоны — это образование крейзов, где эта неоднородность выражена особенно ярко. Возникновение крейзов — это результат действия высоких локальных напряжений на микронеоднородностях структуры при температурах, приближающихся к температуре стеклования. В состояниях, предшествующих образованию крейза (при более низких температурах), также проявляется различного рода микронеоднородность. В частности, тот факт, что впереди трещины наблюдаются изолированные микрополости означает, что повреждения, вызываемые термофлуктуационными элементарными актами, концентрируются и проявляются наиболее сильно в некоторых «слабых», как бы «предрасположенных» к этому, местах и завершаются образованием здесь микрополости — дырки.

Не все элементы микроструктуры материала в одинаковой степени воспринимают внешнюю механическую нагрузку. В микроструктуре, как в строительной конструкции, есть некоторые «активные» элементы — «несущие балки, держащие напряжение», и есть «пассивные» элементы, которые непосредственно внешнюю нагрузку не воспринимают и играют роль «внутренних стен и перегородок». Так называемые несущие элементы микроструктуры — это, прежде всего, химические связи главной валентности полимерных макромолекул и группы таких связей. Разрушение таких элементов и составляет суть элементарных актов. Несущие элементы объединены в связный непрерывный «несущий каркас», как бы армирующий напряженный материал. Именно этот «несущий каркас» воспринимает и держит внешнее напряжение. Представления о каркасной связанности микроструктуры полимеров развивал Г.А. Патрикеев [4]. С математической точки зрения несущий каркас — это своеобразный случайный материальный граф, т. е. разветвленная сеть, охватывающая весь объем тела. Несущие элементы микроструктуры и несущий каркас в целом находятся в постоянном непрерывном тепловом движении. Микронеоднородность по различным физическим и механическим параметрам проявляется на всех уровнях, вплоть до химических связей. Экспериментально установлено [2], что химические связи в макромолекулах неодинаковы по энергии диссоциации. Так, в ПММА (полиметилметакрилат) встречаются слабые химические связи *C*–*C* с энергией $U_0 = 134\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ и прочные — с энергией $U_0 = 345\,\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ [2, 5]. Очевидно, что тепловыми флуктуациями в первую очередь рвутся слабые связи. Кроме того, и внешнее напряжение распределяется по химическим связям неравномерно. Методом ИК-спектроскопии установлено, что вблизи трещины имеются перенапряженные химические связи, растягивающая нагрузка на которых в десятки раз превышает среднее макроскопическое напряжение [2].

Таким образом, можно сделать вывод, что «несущий каркас» тоже неоднороден, в нем есть некоторые слабые узлы, в которых концентрируются термофлуктуационные акты разрыва химических связей. В этих узлах и образуются микрополости (дырки). Возникновение дырок происходит в результате термофлуктуационного распада слабых узлов «несущего каркаса». Дырки возникают на фоне теплового движения как результат флуктуаций энергии этого движения в поле механических напряжений, и сами участвуют в тепловом движении, обладая подвижностью.

В работе [1] показано, что в зоне вынужденной эластичности наблюдаемое макроскопическое напряжение выше, чем в окружающем объеме, однородно и равно пределу вынужденной эластичности σ_b. Однородность макроскопического напряженного состояния — это, как было сказано выше, результат сглаживающего пространственно-временного усреднения. В пространственных и временных микромасштабах, сравнимых с неоднородностями структуры, напряжение представляет собой сложное мозаичное случайное поле, но в среднем оно выше, чем в окружающем объеме. В разных местах микронеоднородной эластической зоны происходят элементарные термофлуктуационные акты разрыва и рекомбинации межчастичных связей. Каждый элементарный акт вызывает в малой окрестности дополнительное возмущение полей напряжений и деформаций. В результате, элементарные разрывы накапливаются в слабых местах объема эластической зоны, пока не образуется кластер, т. е. микрополость (дырка), которую уже можно зафиксировать экспериментально, например, методом малоугловой рентгеновской дифракции [2]. Вообще говоря, каждый отдельный акт макродеструкции предваряется множеством более мелких явлений, масштаб которых растет по мере развития процесса. Концентрация элементарных микроразрывов в отдельных местах эластической зоны и возникновение здесь микрополостей (дырок) дополнительно подтверждается экспериментальными данными по акустической эмиссии в полимерах под нагрузкой (и не только в полимерах) [6, 7].

Если в каком-либо месте эластической зоны образовалась дырка, то она создает в своей окрестности возмущение упругих полей микронапряжений и микродеформаций. Дырка является локальным усилителем напряжения, в малой ее окрестности напряжения значительно выше, чем вдали от нее. Возмущение упругих полей напряжений и деформаций, вызванное дыркой, локально, оно распространяется лишь на малую окрестность дырки и определяется ее размерами. Вдали от дырки поля напряжений и деформаций остаются невозмущенными. Поэтому, если вдали от первой дырки образовалась вторая, то эти два события независимы. Упругие поля этих дырок не перекрываются и не взаимодействуют. Однако, если две дырки возникли рядом, их упругие поля перекрываются на достаточно высоком уровне, то их совокупное упругое поле уже имеет больший радиус действия. Кроме того, в пространстве между дырками напряжения значительно выше, чем вдали от них, и «перемычка», разделяющая две близко расположенные дырки может «лопнуть» и тогда образуется бóльшая дырка. Она создает еще большее возмущение с бóльшим дальнодействием, и по ее периметру возможно возникновение новых дырок. Скопление дырок создает упругое поле с еще большим радиусом действия и т. д. В подтверждение сказанного уместно описать результаты, полученные в работе [8] на напряженных плоских оптически активных средах при различной концентрации дефектов. В круговой плоской области диаметром L создавались искусственно разрезы размером $l \ll L$, имитирующие трещины. Пока разрезов было мало, каждый из них создавал индивидуальное упругое поле с дальнодействием порядка l, характерное для изолированной трещины. При увеличении числа разрезов, сначала начинается взаимодействие полей соседних разрезов внутри области, а при концентрации разрезов, превышающих определенное значение, вся область создает внешнее поле, характерное для разреза размера L, т. е. скопление дефектов, каждое из которых имеет размер $l \ll L$, при достаточной их концентрации начинает действовать на расстоянии порядка размера всего скопления L.

Таким образом, до некоторого момента дырки возникают независимо друг от друга в разных местах эластической зоны. Когда дырок становится достаточно много, их упругие поля, перекрываясь, взаимно усиливают друг друга, увеличивается дальнодействие совокупного поля, что инициирует появление новых дырок, и вновь увеличивает радиус дальнодействия и т. д. Скопление (кластер) дырок стимулирует возникновение новых дырок, и процесс идет по нарастающей.

Началом быстрого распада (коллапса) эластической зоны является достижение некоторой критической концентрации дырок, при которой происходит так называемый перколяционный пробой, т. е. потеря устойчивости зоны, и трещина, которая «подпирает» клювом зону, быстро ее «проскакивает», впереди формируется новая эластическая зона, и все начинается сначала. Таким образом, рост трещины происходит микроскачками по мере достижения критической концентрации дырок в эластической зоне.

Вблизи коллапса в эластической зоне возникает система сквозных микротрещин-каналов, пронизывающих ее объем и растущих навстречу главной трещине. Возникновение вторичных микротрещин обеспечивает переход от локальной связности микроразрывов внутри дырок к глобальной и приводит к появлению так называемого бесконечного кластера. Описанная картина постепенного распада и коллапса эластической зоны подтверждается наблюдениями акустической эмиссии и прямыми фактографическими наблюдениями.

Механизм распада слабых узлов несущего каркаса. Все элементы микроструктуры материала находятся в состоянии постоянного теплового движения, интенсивность которого характеризуется температурой. Тепловые флуктуации — это спонтанные, случайные в пространстве и во времени выбросы энергии этого движения (подробно об этом в работе [3]). Результатом некоторых таких флуктуаций может быть разрыв межчастичных связей (а также их рекомбинация). В отсутствие внешнего поля между актами разрыва и рекомбинации устанавливается термодинамическое (т. е. статистическое) равновесие. Во внешнем поле напряжений (механического или термического происхождения), которое воспринимают элементы несущего каркаса, преимущество получают элементарные акты разрыва несущих элементов каркаса. Они происходят с разной интенсивностью в различных участках каркаса, но прежде всего в его слабых узлах. Элементарные акты разрыва несущих элементов в этих узлах постепенно накапливаются и, в конце концов, узел распадается, и на его месте образуется микрополость (дырка). Таким образом, возникновение дырок в эластической зоне связано с термофлуктуационным распадом узлов несущего каркаса. Дырка на месте такого узла — это конечный результат многих актов разрыва и рекомбинации несущих элементов этого узла.

При каждом элементарном акте разрыва или рекомбинации в напряженном материале изменяется деформация в месте происшествия и совершается силами упругих напряжений работа. Пусть в некоторой точке M произошел элементарный акт разрыва. В этом месте изменилось деформационное состояние (изменился тензор деформации), а именно возникла добавочная деформация типа растяжения. Эта деформация локализована в малой окрестности точки M. По мере удаления от этой точки возмущение поля деформаций затухает, так что существует радиус зоны возмущения и ее объем. Обозначим его как $\nu_0^+(M)$. Именно в этом объеме и сосредоточена добавочная элементарная работа упругих сил, связанная с возмущением деформационного поля. Обозначим ее как

$$\delta A^{+}(M)=-\sigma_{ik}(M)\eta^{+}_{ik}(M)\nu^{+}_{0}(M),$$

где $\sigma_{ik}(M)$ — локальные напряжения в точке M, действующие на несущий элемент, участвующий в элементарном акте; $\eta^{+}_{ik}(M)$ — добавочная деформация в этой точке, обусловленная элементарным актом. Аналогично, если в точке M произошел элементарный акт рекомбинации, то здесь тоже возникнет возмущение деформационного поля — добавочная деформация $\eta^{-}_{ik}(M)$, но уже типа стягивания (сжатия). Она так же сосредоточена в некотором объеме $\nu^{-}_{0}(M)$. Силами упругих напряжений при этом совершается дополнительная работа

$$\delta A^{-}(M)=-\sigma_{ik}(M)\eta^{-}_{ik}(M)\nu^{-}_{0}(M).$$

Элементарные акты разрыва и рекомбинации несущих элементов происходят в узлах несущего каркаса. Дырка на месте узла возникает в результате множества элементарных актов, происходящих в узле. Узлы имеют различный объем, который определяется количеством несущих элементов в нем, как следствие, и дырки имеют различный объем и различное время зарождения. Обозначим объем узла в точке M, а значит, и объем возникающей на его месте дырки, как $\delta V(M)$. Объем узла (дырки) значительно больше объема элементарного возмущения деформационного поля, т. е. $\delta V(M) \gg \nu^{\pm}_{0}(M)$.

При каждом элементарном акте изменяется свободная энергия эластической зоны и даже всего образца. Но это изменение локализовано — оно сосредоточено в месте происшествия акта. Свободная энергия F является полевой величиной с плотностью $f(T(M), U_{ik}(M))$, в каждой точке M. Эта плотность зависит от локальной температуры и деформации в точке M. Свободная энергия какого-либо объема получается интегрированием ее плотности по этому объему. Плотность свободной энергии можно записать в виде

$$f(T(M), U_{ik}(M)) = \varepsilon(M) - T(M)\,S(M),$$

где входящие сюда величины — локальные значения в точке M плотности внутренней энергии, температуры и плотности энтропии. Температура является интенсивным параметром, а все остальные величины — экстенсивные. Поэтому внутренняя энергия и энтропия какого-либо объема получаются интегрированием их плотностей по этому объему. Малое изменение плотности свободной энергии при изменении ее аргументов будет

$$\Delta f(M)=-S(M)\Delta T(M)+\sigma^{\pm}_{ik}(M,T)\Delta U_{ik}(M).$$

Изменение свободной энергии узла в точке M в результате одного элементарного акта сосредоточено в зоне возмущения деформационного поля объемом $\nu_0^{\pm}$ и

$$\Delta F^{\pm}(M) = -S(M)\Delta T^{\pm}(M)\nu_0^{\pm}(M) - \sigma_{ik}^{\pm}(M,t)\eta_{ik}^{\pm}(M)\nu_0^{\pm}(M). \qquad (1)$$

Знак плюс в верхнем индексе относится к элементарному акту разрыва, а минус — к элементарному акту рекомбинации. Первое слагаемое определяет тепловой эффект элементарного акта, а второе — работу упругих сил при элементарном акте. В этих формулах $\sigma_{ik}^{\pm}(M,t)$ — это локальные микронапряжения в точке M на отдельных несущих элементах, участвующих в элементарном акте. Напряженное состояние в данной точке микронеоднородной среды, каковой является эластическая зона, можно представить состоящим из слагаемых:

$$\sigma_{ik}^{0}(M,t) = \sigma_{ik}^{l}(M) + \sigma_{ik}^{t}(M,t), \qquad (2)$$

где σ_{ik}^{0} — макроскопическое наблюдаемое напряжение, измеряемое в обычном макроскопическом эксперименте; $\sigma_{ik}^{l}(M)$ — напряжение более низкого уровня — локальное напряжение на неоднородностях структуры, усредненное по времени. Оно образует случайное поле и описывается моментными функциями различного порядка (средними значениями, дисперсией, корреляционной функцией). Наконец, $\sigma_{ik}^{t}(M,t)$ — напряжения наинизшего уровня, а именно, переменное, флуктуирующее во времени напряжение на отдельных несущих элементах структуры. Наблюдаемое макроскопически напряжение σ_{ik}^{0} рассчитывается обычными методами теории упругости. В работе [1] показано, что в эластической зоне впереди трещины нормального отрыва или поперечного сдвига устанавливается однородное напряжение, равное пределу вынужденной эластичности, т. е. $\sigma_{ik}^{0} = \sigma_{в}$. Элементарные акты разрыва и рекомбинации определяются последней составляющей тензора напряжений $\sigma_{ik}^{t}(M,t)$. Поэтому, выполнив свертку по тензорным индексам в формуле (1) можем записать

$$\Delta F^{\pm}(M) = -S(M)\nu_0^{\pm}(M)\Delta T^{\pm}(M) - 2k(M,t)\sigma_{в}\eta^{\pm}(M)\nu_0^{\pm}(M), \qquad (3)$$

где безразмерный коэффициент $k(M,t)$ характеризует распределение номинального напряжения $\sigma_{в}$ по несущим элементам узла. Он зависит от точки M и от времени t, так как напряжение на несущих элементах узла меняется во времени по мере распада узла.

Структурные элементы несущего каркаса, воспринимающие внешнюю нагрузку, распределены по объему эластической зоны V_0 с плотностью $\rho_0(M)$. Это означает, что количество несущих элементов в узле объемом $\delta V(M)$ будет

$$\delta n_0(M) = \Omega \rho_0(M) \delta V(M). \qquad (4)$$

Полное число слабых несущих элементов во всей эластической зоне обозначим $N_0(V_0)$, оно зависит от объема эластической зоны и получается суммированием по всем узлам несущего каркаса, или интегрированием по объему эластической зоны:

$$N_0(V_0) = \int\limits_{V_0} \delta n_0(M) = \Omega \int\limits_{V_0} \rho_0(M) \delta V(M).$$

Отсюда нормировочный множитель Ω получим

$$\Omega = N_0(V_0) \left[\int\limits_{V_0} \rho_0(M) \delta V(M) \right]^{-1}.$$

Он имеет размерность обратного объема, т. е. $[\Omega] = m^{-3}$, а плотность распределения $\rho_0(M)$ — безразмерная функция. Плотность распределения несущих элементов в объеме эластической зоны представляет собой непрерывную функцию трехмерной точки $M(x, y, z)$. Каждый узел несущего каркаса, на месте которого может возникнуть дырка, характеризуется двумя параметрами: мощностью $\rho_0(M)$ и объемом $\delta V(M)$, который тем больше, чем больше несущих элементов в узле. Случайный характер распределения слабых несущих элементов в пространстве обуславливает стохастический характер их разрушения и распада узлов несущего каркаса. Конкретизируем теперь коэффициент $k(M, t)$ в формуле (3). Величина $k(M, t)\sigma_в$ — это локальное напряжение, приходящееся на отдельный несущий элемент узла, участвующий в элементарном акте, т. е. то, что составляет последнее слагаемое в формуле (2). Интенсивность элементарных актов регулируется растягивающими составляющими напряжений на несущих элементах (например, силами, растягивающими химические связи и валентные углы). Поэтому напряжение $k(M, t)\sigma_в$ — это всегда растягивающее напряжение. Макроскопическое напряженное состояние эластической зоны до возникновения дырок однородно, и напряжение всюду равно $\sigma_в$. В каждом узле идет процесс распада, число неповрежденных несущих элементов уменьшается со временем, а нагрузка на остающихся элементах возрастает. В какой-то момент количество неповрежденных элементов достигает минимального критического значения, а нагрузка на них достигает максимального критического уровня, тогда узел мгновенно «лопается» и на его месте возникает дырка. И, как следствие, каждый узел через определенное время распадается, т. е. имеет некоторое «время жизни» $t_р(M)$, которое одновременно является временем зарождения дырки. Таким образом, узлы характеризуются тремя параметрами: мощностью $\rho_0(M)$, объемом $\delta V(M)$ и временем распада $t_р(M)$.

Начальное число несущих элементов в узле определяется формулой (4), поэтому начальное напряжение, приходящееся на один несущий элемент узла будет

$$f_0(M)=\frac{\sigma_в}{\Omega}\left(\rho_0(M)\delta V(M)\right). \tag{5}$$

Обозначим количество неповрежденных несущих элементов узла M в произвольный момент t как

$$\delta n(M,t)=\Omega\rho(M,t)\delta V(M)\leqslant \delta n_0(M),$$

где $\rho(M,t)$ — текущая плотность распределения неповрежденных несущих элементов в объеме эластической зоны. Текущая нагрузка на неповрежденных несущих элементах узла будет

$$f(M,t)=\frac{\sigma_в}{\Omega}\left(\rho(M,t)\delta V(M)\right)^{-1}\geq f_0(M). \tag{6}$$

Из этих формул вытекает соотношение между начальной $\rho_0(M)$ и текущей $\rho(M,t)$ плотностями

$$\rho(M,t)=\rho_0(M),\qquad t=0,$$
$$\rho(M,t)<\rho_0(M),\qquad t>0.$$

Из формулы (6) получим, что коэффициент $k(M,t)$, характеризующий нагрузку на один неповрежденный несущий элемент узла, будет

$$k(M,t)=\left(\Omega\rho(M,t)\delta V(M)\right)^{-1}=\frac{\int\limits_{V_0}\rho_0(M)\delta V(M)}{N_0(V_0)\rho(M,T)\delta V(M)},$$

т. е. равен обратному количеству неповрежденных несущих элементов узла в момент t. Из формулы (6) следует, что текущее напряжение на один неповрежденный несущий элемент узла

$$f(M,t)=k(M,t)\sigma_в=f_0(M)\frac{\rho_0(M)}{\rho(M,t)}.$$

Вернувшись теперь к формуле (3) получим, что изменение свободной энергии при одном элементарном акте можно записать в виде

$$\Delta F^{\pm}(M) = -S(M)\nu_0^{\pm}(M)\Delta T^{\pm}(M) - 2k(M,t)\sigma_{\text{в}}\eta^{\pm}(M)\nu_0^{\pm}(M) =$$
$$= -S(M)\nu_0^{\pm}(M)\Delta T(M) - 2f(M,t)\eta^{\pm}(M,t)\nu_0^{\pm}(M) =$$
$$= -S(M)\nu_0^{\pm}(M)\Delta T^{\pm}(M) - 2f_0(M)\frac{\rho_0(M)}{\rho(M,t)}\eta^{\pm}(M)\nu_0^{\pm}(M). \qquad (7)$$

Каждый элементарный акт разрыва или рекомбинации несущих элементов структуры (например, химических связей) сопровождается изменением свободной энергии образца на величину $\Delta F^{\pm}(M)$, локализованным в месте происшествия акта. Частоты элементарных актов можно записать в виде

$$\omega^{\pm}(M,t) = \nu_0 C^{\pm}(M)\exp\left(-\frac{\Delta F^{\pm}(M)}{kT(M)}\right).$$

Здесь, как и раньше, знак плюс относится к элементарному акту разрыва, а минус — к элементарному акту рекомбинации. Подставив выражение (7) получим

$$\omega^{\pm}(M,t) =$$
$$= \nu_0 C^{\pm}(M)\exp\left(-\frac{1}{kT(M)}\left(-S(M)\nu_0^{\pm}(M)\Delta T^{\pm}(M) - 2f(M,t)\eta^{\pm}(M)\right)\right). \qquad (8)$$

Показатель экспоненты в этой формуле определяется изменением свободной энергии образца, вызванным отдельным элементарным актом, прошедшим в напряженном материале. Множитель $C^{\pm}(M)$ определяет частоту элементарных актов в ненапряженном материале. Поскольку в этом состоянии элементарные акты происходят с затратой энергии активации, то множитель $C^{\pm}(M)$ можно записать в виде

$$C^{\pm}(M) = \exp\left(-\frac{U^{\pm}}{kT(M)}\right),$$

или с поправкой на температурную зависимость энергии активации

$$C^{\pm}(M) = \exp\left(-\frac{1}{kT(M)}\left(U_0^{\pm} - q^{\pm}kT(M)\right)\right).$$

С учетом сказанного формулу (8) для частот элементарных актов представим в окончательном виде:

$$\omega^{+}(M,t)=\nu_0 \exp\left[-\frac{1}{kT(M)}\begin{pmatrix} U_0^{+}-q^{+}kT(M)- \\ -S(M)v_0^{+}(M)k\Delta T^{+}(M)- \\ -2f_0(M)\dfrac{\rho_0(M)}{\rho(M,t)}\eta(M)v_0^{+}(M) \end{pmatrix}\right],$$

$$\omega^{-}(M,t)=\nu_0 \exp\left[-\frac{1}{kT(M)}\begin{pmatrix} U_0^{-}-q^{-}kT(M)+ \\ +2f_0(M)\dfrac{\rho_0(M)}{\rho(M,t)}\eta(M)v_0^{-}(M) \end{pmatrix}\right]. \qquad (9)$$

Кинетическое уравнение распада слабых узлов несущего каркаса. Получим кинетическое уравнение, описывающее процесс распада слабого узла. Обозначим количество несущих элементов узла в точке M в начальный момент $t = 0$ как

$$\delta n(M,0) \equiv \delta n_0(M) = \Omega\rho_0(M)\delta V(M).$$

Количество неповрежденных элементов этого же узла в произвольный момент t обозначим

$$\delta n(M,t) = \Omega\rho(M,t)\delta V(M).$$

Изменение количества неповрежденных несущих элементов узла за малое время Δt происходит по двум причинам: во-первых, вследствие их разрыва за это время и, во-вторых, из-за рекомбинации поврежденных элементов за это же время. Составляя баланс поврежденных элементов за время Δt, разделив обе части на Δt и, перейдя к пределу при $\Delta t \to 0$, получим уравнение

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}(M,t)=-\omega^{+}(M,t)\rho(M,t)+\omega^{-}(M,t)\left[\rho_0(M)-\rho(M,t)\right]^2\Omega\delta V(M). \qquad (10)$$

Это и есть кинетическое уравнение, описывающее процесс распада слабого узла каркаса в точке M. Частоты элементарных актов разрыва и рекомбинации несущих элементов определены формулами (9). Искомой функцией в уравнении (10) является $\rho(M,t)$ — текущая плотность распределения несущих элементов в объеме эластической зоны. Начальное условие для этого уравнения будет

$$\rho(M,0) = \rho_0(M). \qquad (11)$$

Исследование кинетического уравнения начнем с того, что выясним, существуют ли стабильные, нераспадающиеся узлы. Стабильность узла означала бы, что текущая плотность распределения несущих элементов $\rho(M,t)$ в точке M не изменяется со временем, сохраняя начальное значение $\rho_0(M)$. В этом случае производная $\dfrac{\partial\rho}{\partial t}=0$ в точке M для любого $t \geqslant 0$. Из уравнения (10) тогда получим

$$\omega^+(M,t)\rho_0(M)=0$$

и значит $\rho_0(M)=0$, т. е. нет распада там, где нечему распадаться. Отсюда следует, что стабильных узлов в поле механических напряжений не существует — все узлы несущего каркаса под действием напряжений и тепловых флуктуаций распадаются со временем, однако с различной скоростью.

Для дальнейшего исследования кинетического уравнения удобно ввести сокращенные обозначения в формулах (9):

$$a^+(M)=U_0^+-q^+kT(M)-S(M)v_0^+(M)k\Delta T^+(M),$$
$$a^-(M)=U_0^--q^-kT(M),$$
$$b^+(M)=2\eta(M)v_0^+(M),$$
$$b^-(M)=2\eta(M)v_0^-(M).$$

В этих обозначениях частоты элементарных актов записываются в следующем виде:

$$\omega^+(M,t)=\nu_0\exp\left[-\frac{\omega^+(M,t)}{kT(M)}\right]=$$
$$=\nu_0\exp\left[-\frac{1}{kT(M)}\left(a^+(M)-f_0(M)b^+(M)\frac{\rho_0(M)}{\rho(M,t)}\right)\right],$$
$$\omega^-(M,t)=\nu_0\exp\left[-\frac{\omega^-(M,t)}{kT(M)}\right]=$$
$$=\nu_0\exp\left[-\frac{1}{kT(M)}\left(a^-(M)+f_0(M)b^-(M)\frac{\rho_0(M)}{\rho(M,t)}\right)\right]. \qquad (12)$$

С течением времени, по мере распада узла, частота элементарных актов разрыва ω^+ увеличивается, а частота актов рекомбинации ω^- уменьшается. Частота разрыва ω^+ принимает наибольшее значение, когда показатель экспоненты в формуле (12) обращается в нуль. Это означает, что исчезает барьер активации актов разрыва и дальше они происходят атермически, т. е. безактивационно. Соответствующий момент времени $t_{\text{р}}$ является началом быстрого, практически мгновенного, атермического разрыва оставшихся несущих элементов узла. Поэтому время $t_{\text{р}}(M)$ является «временем жизни» узла в точке M. Из формулы (12) для определения времени $t_{\text{р}}$ получим уравнение

$$\frac{\rho(M,t_{\text{р}})}{\rho_0(M)} = f_0(M)\frac{b^+(M)}{a^+(M)}. \tag{13}$$

Решив кинетическое уравнение (10) с начальным условием (11) найдем функцию $\rho(M,t)$. Тогда из уравнения (13) можно найти время распада узла $t_{\text{р}}(M)$, т. е. время зарождения дырки в точке M. Таким образом, искать решение кинетического уравнения следует на отрезке $t \in [0,\, t_{\text{р}}]$, а искомая функция $\rho(M,t)$ должна быть монотонно убывающей от начального значения $\rho_0(M)$. Из формулы (13) следует, что время распада узла определяется его мощностью $\rho_0(M)$ — более мощные узлы «живут» дольше.

Рассмотрим теперь условие, при котором узел распадается сразу атермически, т. е. дырка зарождается практически мгновенно. Это произойдет в случае, когда уже в начальный момент частота актов разрыва ω^+ максимальна. Из (12) получим

$$f_k = \frac{a^+(M)}{b^+(M)}. \tag{14}$$

Формула (14) определяет критическое значение напряжения на несущих элементах узла в точке M. Если начальная нагрузка на несущих элементах $f_0(M) \geqslant f_k$, то дырка на месте этого узла образуется сразу же. Критическая нагрузка f_k не зависит от мощности узла, т. е. она одинакова для всех узлов. Кроме того, величины $a^+(M)$ и $b^+(M)$ в формулах (12), скорее всего, слабо зависят от точки M. Поэтому критическая нагрузка f_k является константой материала, она определяется его микроструктурой и межчастичными силами взаимодействия.

Если начальная нагрузка на несущих элементах узла $f_0(M) < f_k$, то процесс распада узла и образование дырки растягивается во времени. Нагрузка на неповрежденных элементах узла возрастает пока не достигает критической f_k, после чего оставшиеся несущие элементы практически мгновенно атермически рвутся, узел «лопается» и образуется дырка. Сопоставляя формулы (14) и (5), получим, что мгновенно «лопаются» узлы, мощность которых

$$\rho_0(M)\delta V(M) \le \frac{\sigma_{\text{в}}}{\Omega}\frac{b^+}{a^+}.$$

Это наиболее слабые среди слабых узлов несущего каркаса.

Решить кинетическое уравнение (10) можно, несколько его преобразовав, прежде всего, заменив искомую функцию $\rho(M,t)$ на

$$Z(M,t)=\frac{\rho_0(M)}{\rho(M,t)}.$$

В формулах (12) для частот элементарных актов введем дополнительные обозначения:

$$B^{\pm}(M)=\nu_0\exp\left(-\frac{a^{\pm}(M)}{kT(M)}\right),$$

$$\alpha^{\pm}(M)=\frac{b^{\pm}(M)}{kT(M)}.$$

В новых обозначениях кинетическое уравнение и начальное условие к нему принимают вид

$$\frac{\partial Z}{\partial t}=B^{+}Z\exp\left(f_0(M)a^{+}Z\right)-B^{-}(Z-1)^2\delta n_0(M)\exp\left(-f_0(M)a^{-}Z\right),$$

$$Z(M,0)=1. \qquad (15)$$

Искомая функция этого уравнения $Z(M, t)$ монотонно возрастает на отрезке $t\in[0,t_{\text{р}}]$. Слагаемые в правой части уравнения (15) не равноценны, а именно второй член, описывающий рекомбинацию поврежденных несущих элементов, всегда меньше первого. Сопоставимость этих слагаемых зависит от значения $f_0(M)$ — начального напряжения на несущих элементах узла. Раньше было показано, что $f_0(M)$ определяется мощностью узла — чем более мощный узел, тем меньше $f_0(M)$. Отсюда следует, что рекомбинационный член в кинетическом уравнении вносит ощутимый вклад для высокомощных узлов в начале процесса распада, когда Z близко к начальному значению $Z = 1$. В дальнейшем с ростом Z даже для высокомощных узлов вклад рекомбинации быстро убывает. Поэтому вполне оправданно искать решение кинетического уравнения пока без учета рекомбинационного члена, а затем определить, какую поправку вносит учет рекомбинации. Решая в этом приближении уравнение (15), получим

$$A^{+}t=Ei(-\beta Z)-Ei(-\beta),$$

где безразмерный параметр

$$\beta(M)=\alpha^{+}f_0(M).$$

Для дальнейшего упрощения используем асимптотику интегральной экспоненты. Тогда

$$A^{+}t=\frac{e^{-\beta}}{\beta}-\frac{e^{-\beta Z}}{\beta Z}. \tag{16}$$

Отсюда можно найти время распада узла $t_{\text{р}}$. Получим

$$Z(M,t_{\text{р}})=f_0^{-1}(M)\frac{a^{+}}{b^{+}}. \tag{17}$$

Подставляя (17) в (16), после некоторых преобразований и упрощений, получим

$$t_p(M)=\frac{kT}{f_0(M)b^{+}\nu_0}\exp\left(\frac{a^{+}-f_0(M)b^{+}}{kT}\right). \tag{18}$$

В (18) определяющую роль играет величина $f_0(M)$ — начальная нагрузка, приходящаяся на отдельные несущие элементы узла. Она находится с помощью формулы (5), согласно которой $f_0(M)$ обратно пропорциональна мощности узла $\rho_0(M)$. Это значит, что время распада узла (т. е. время зарождения дырки) полностью определяется мощностью узла — чем больше мощность, тем больше «время жизни» узла.

Параметр $f_0(M)$ входит в формулу (18) дважды: в предэкспоненциальный множитель и в показатель экспоненты. Зависимость предэкспоненты от $f_0(M)$ значительно более слабая, чем зависимость экспоненты. Поэтому обозначим

$$A=\frac{kT}{2f_0(M)\eta v_0^{+}}.$$

Здесь ν_0 — частота тепловых колебаний атомов, образующих несущие химические связи около положения равновесия, $\nu_0 \approx 10^{12}$–10^{13} с$^{-1}$. Множители в этой формуле несопоставимы по значению: если $\nu_0^{-1} \approx 10^{-12}$–$10^{-13}$ с, то первый множитель имеет порядок единицы.

Время распада узла теперь окончательно можно записать так:

$$t_{\text{р}}\big(\rho_0(M)\big)=A\exp\left(\frac{a^{+}-f_0\big(\rho_0(M)\big)b^{+}}{kT}\right). \tag{19}$$

Эта формула получена в результате решения кинетического уравнения (15) в приближении, пренебрегая рекомбинацией поврежденных несущих элементов. Ранее было отмечено, что рекомбинация сказывается в начале распада высокомощных узлов. Из формулы (19) видно, что с уменьшением $f_0(\rho_0(M))$, т. е. с увеличением мощности узла его «время жизни» возрастает. Экстраполяция в этой формуле на значение $f_0 = 0$ дает конечное «время жизни» узла, в то время как оно, казалось бы, должно неограниченно возрастать. Но это не так. Значения мощности узлов ρ_0 ограничены сверху, не может быть у узла сколь угодно высокой мощности. Значит, начальная нагрузка на несущие элементы узла f_0 ограничена снизу, и «время жизни» любого узла конечно. Поэтому упомянутая экстраполяция не имеет смысла. Отступление от формулы (19) проявляется при малых близких к минимальному значениях f_0 (высокомощные узлы) в сторону завышения «времени жизни» $t_р$, но при любых обстоятельствах оно остается конечным. Численное решение кинетического уравнения (15) подтвердило эти выводы.

Кинетика накопления дырок в эластической зоне. Флуктуации теплового движения в поле механических напряжений приводят к постепенной деструкции несущего каркаса с образованием в его слабых узлах микрополостей (дырок). В ненагруженном теле флуктуационно поврежденные несущие элементы каркаса (химические связи) с большой вероятностью тут же возвращаются в исходное состояние. Внешнее механическое напряжение вызывает, во-первых, снижение активационного барьера в направлении силы и, во-вторых, резкое уменьшение вероятности рекомбинации поврежденных элементов. Образно говоря, напряжение играет роль «вентиля», придающего хаотическому процессу повреждения и рекомбинации направленный характер.

Несущий каркас образуют длинные цепные макромолекулы полимера в их сложных конфигурациях, взаимодействиях, переплетениях, агрегатах и сочетаниях. Подобно нитям основы в сложном тканевом узоре несущий каркас «держит» внешнее механическое напряжение. Он находится в постоянном тепловом движении, имеет сложнейшую «архитектуру» и пронизывает все тело.

Для того чтобы описать процесс накопления дырок, нужно ответить, по крайней мере, на три вопроса. Сколько имеется дырок в объеме эластической зоны в произвольный момент времени? Какая часть объема эластической зоны повреждена дырками в произвольный момент? Когда можно считать, что эластическая зона «переполнилась» дырками, т. е. каков критерий потери устойчивости зоны?

Каждый узел несущего каркаса имеет конечное время распада, после чего на его месте образуется дырка. Время зарождения дырки определяется формулой (19) и зависит, прежде всего, от мощности узла, т. е. от количества несущих элементов в нем. Несущие элементы в начальный момент времени распределены в объеме эластической зоны с плотностью $\rho_0(M)$. Время зарождения дырки $t_p(\rho_0(M))$ является монотонно возрастающей функцией мощности узла. Плотность распределения несущих элементов $\rho_0(M)$, будучи непрерывной функцией трехмерной точки M в ограниченном объеме эластической зоны, достигает там наибольшего и наименьшего значения, которые определяют узлы с наибольшим и наименьшим временем распада. Отсюда следует, что множество (спектр) мощностей узлов дискретно, конечно и ограничено сверху и снизу, также и множество самих узлов дискретно и конечно. В произвольный момент времени t дырки будут в тех узлах, время распада которых не превышает t, т. е.

$$t_p(\rho_0(M)) < t$$

или, имея в виду формулу (19),

$$A\exp\left(\frac{a^+ - f_0(\rho_0(M))b^+}{kT}\right) < t.$$

Решение этого неравенства относительно плотности $\rho_0(M)$ дает

$$\delta n_0(M) < \sigma_в \frac{b^+}{a^+ - kT\ln\frac{t}{A}} = g^{-1}(t),$$

где $\delta n_0(M) = \Omega\rho_0(M)\delta V(M)$ — количество несущих элементов в узле M. Это неравенство определяет те узлы, в которых к моменту времени t образовались дырки. Кроме того, оно определяет в объеме эластической зоны множество точек M, занятых дырками, т. е. поврежденную часть зоны. Поврежденный объем определяется как сумма объемов дырок, которую можно записать также в виде интеграла по поврежденному объему:

$$V(t) = \int\limits_{\delta n_0(M) < g^{-1}(t)} \delta V(M).$$

Эта формула определяет совокупный объем, занятый дырками. Количество поврежденных несущих элементов эластической зоны в произвольный момент определяется другим интегралом:

$$\bar{N}(t) = \int\limits_{\delta n_0(M) < g^{-1}(t)} \Omega\rho_0(M)\delta V(M).$$

Интегралы в этих формулах — это объемные, тройные интегралы.

Как было сказано, множество узлов несущего каркаса эластической зоны дискретно и конечно, хотя и велико. Пусть полное число узлов равно $p(V_0)$, оно зависит от объема эластической зоны, увеличиваясь с ростом последнего. Каждый узел характеризуется своей мощностью. Множество значений мощности — спектр мощности, тоже дискретен и конечен, поэтому его можно упорядочить по возрастанию мощности. Получим конечную числовую последовательность мощностей узлов: $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_p$, где ρ_1 — наименьшее значение мощности, а ρ_p — наибольшее. По признаку равномощности множество всех узлов разбивается на непересекающиеся классы. К каждому отдельному классу принадлежат узлы, имеющие одинаковую мощность; класс характеризуется кратностью $\mu_k \geqslant 1$, равной числу узлов мощностью ρ_k. Число таких классов S не превосходит полного числа узлов, т. е. $S \leqslant p(V_0)$. Таким образом, каждый узел помимо мощности имеет еще и свою кратность. Сумма всех кратностей равна количеству узлов:

$$\sum_{k=1}^{S} \mu_k = p(V_0).$$

Каждый узел несущего каркаса характеризуется, таким образом, четырьмя параметрами: мощностью ρ_k, объемом δV_k, временем распада $t_{\text{р}k}$ и кратностью μ_k.

Построим функцию распределения узлов по их мощности, определив ее следующим образом:

$$F_{\text{р}}(\rho) = \sum_{\rho_k < \rho} \frac{\mu_k}{p(V_0)},$$

где суммирование идет по всем узлам, мощность которых $\rho_k < \rho$. Функция распределения $F_{\text{р}}(\rho)$ по своему определению и свойствам является полным аналогом известной в математической статистике эмпирической функции распределения. Продолжая аналогию, можно построить и гистограмму относительных кратностей $\dfrac{\mu_k}{p}$, которая тоже описывает распределение узлов по их мощности.

Время распада узла $t_{\text{р}}$ является монотонно возрастающей функцией его мощности (см. формулу (19)), точнее функцией количества несущих элементов узла $\delta n_0 = \Omega \rho_0 \delta V(\rho_0)$. Поэтому на основе возрастающей последовательности мощностей получим возрастающую последовательность времен распада $t_{\text{р}1}$, $t_{\text{р}2}$, …, $t_{\text{р}}$. Можно построить и функцию распределения узлов по временам их распада. Определим ее соотношением

$$\Phi_{\text{р}}(t) = \sum_{t_{\text{р}k} < t} \frac{\mu_k}{p(V_0)}.$$

Суммирование здесь идет по всем узлам, время распада которых меньше t. При каждом значении аргумента t функция $\Phi_{\text{р}}(t)$ определяет относительную долю узлов с временем распада, меньшим t. Количество дырок в произвольный момент времени t равно числу узлов, время распада которых меньше t. Следовательно, $p\Phi_{\text{р}}(t)$ в каждый момент равна числу дырок в этот момент.

Функции распределения $F_{\text{р}}(\rho) \equiv F_{\text{р}}(\delta n)$, где $\delta n = \Omega\rho\delta V(\rho)$, и $\Phi_{\text{р}}(t)$ связаны друг с другом, поскольку их аргументы связаны взаимно-обратными функциями:

$$t = g(\delta n) = A\exp\left(\frac{a^+ - b^+\dfrac{\sigma_в}{\delta n}}{kT}\right),$$

$$\delta n = g^{-1}(t) = \sigma_{\text{в}}\frac{b^+}{a^+ - kT\ln\dfrac{t}{A}}. \tag{20}$$

Эта связь функций распределения $F_{\text{р}}(\rho)$ и $\Phi_{\text{р}}(t)$ выражается формулами

$$F_{\text{р}}(\rho) = \Phi_{\text{р}}(g(\rho)),$$

$$\Phi_{\text{р}}(t) = F_{\text{р}}(g^{-1}(t)).$$

Функции распределения $F_{\text{р}}(\rho) \equiv F_{\text{р}}(\delta n)$ и $\Phi_{\text{р}}(t)$, как видно из их определения, представляют собой кусочно-постоянные разрывные функции и являются полными аналогами эмпирических функций распределения математической статистики. С большой точностью их можно аппроксимировать непрерывными и даже гладкими функциями $F(\rho)$, $\Phi(t)$. Обе эти функции также назовем функциями распределения. Первая $F(\rho)$ описывает распределение слабых узлов по их мощности. Вторая $\Phi(t)$ описывает распределение дырок во времени и определяет относительное количество дырок в момент времени t. Связь между этими функциями распределения такая же, как и между их дискретными аналогами $F_{\text{р}}(\rho)$ и $\Phi_{\text{р}}(t)$, т. е.

$$F(\rho) = \Phi(g(\rho)),$$

$$\Phi(t) = F(g^{-1}(t)). \tag{21}$$

Взаимно-обратные функции $g(\rho)$ и $g^{-1}(t)$ обе монотонно возрастают, поэтому их производные положительны.

Итак, число дырок в произвольный момент t равно $p(V_0)\Phi(t)$, где $p(V_0)$ — число слабых узлов несущего каркаса эластической зоны, т. е. количество «вакансий» для дырок; оно растет с увеличением объема эластической зоны. Средняя концентрация дырок, т. е. число дырок в единице объема эластической зоны будет

$$C(t)=\frac{p(V_0)}{V_0}\Phi(t).$$

Она растет с течением времени. Когда концентрация дырок достигает некоторого критического значения C_k, эластическая зона уже неспособна «держать» напряжение $\sigma_в$ и происходит ее коллапс, т. е. потеря устойчивости. Это наступает в момент t_k, который определяется из условия

$$\frac{p(V_0)}{V_0}\Phi(t_k)=C_k. \tag{22}$$

По достижении момента t_k трещина разрушения быстро «проскакивает» эластическую зону, увеличивая свой размер на длину зоны.

Процесс накопления дырок в эластической зоне описывается функцией распределения времен распада слабых узлов $\Phi(t)$, которая, в свою очередь, определяется через функцию распределения узлов по их мощности $F(\rho)$ в соответствии с формулой (21). Функцию распределения $F(\rho)$ или ее плотность $f(\rho)$ нужно выбрать из разумных физических предположений так, чтобы полученные дальнейшие результаты согласовывались с экспериментальными данными. Во-первых, плотность распределения $f(\rho)$ отлична от нуля только на положительной полуоси $\rho \geqslant 0$; во-вторых, при $\rho = 0$ она должна обращаться в нуль, так как узлы нулевой мощности, т. е. несодержащие несущих элементов, отсутствуют; в-третьих, при больших значениях ρ она должна достаточно быстро убывать, так как слишком высокомощных узлов в эластической зоне должно быть мало; в-четвертых, наибольшее количество узлов имеет некоторую «типичную» мощность, а остальные группируются около этого одного или нескольких типичных значений мощности. Соответственно кривая распределения $f(\rho)$ является одно- или полимодальной. Распределение, удовлетворяющее всем этим условиям — это известное в теории надежности распределение Вейбулла и различные его частные случаи. Простейшим из них является распределение Рэлея, которое и выберем. Удобно будет плотность распределения Рэлея применительно к распределению узлов по мощности и записать в виде

$$f(\rho)=\begin{cases}0,\ \rho<0,\\ \dfrac{\rho}{\rho_m^2}\exp\left(-\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\rho}{\rho_m}\right)^2\right),\ \rho\geqslant 0,\end{cases}$$

где ρ_m — мода распределения. Интегральная функция $F(\rho)$ будет

$$F(\rho)=\begin{cases}0,\ \rho<0,\\ 1-\exp\left(-\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\rho}{\rho_m}\right)^2\right),\ \rho\geqslant 0.\end{cases}$$

Для определения текущего числа дырок, используя формулы (21) и (20), получим

$$\Phi(t)=1-\exp\left(-\frac{\sigma_{\text{в}}^2}{2\rho_m^2}\left(\frac{b^+}{a^+-kT\ln\dfrac{t}{A}}\right)^2\right).$$

Эта функция монотонно возрастает с течением времени от нуля до единицы и определяет относительное число дырок, т. е. долю дырок относительно общего количества слабых узлов. Для получения абсолютного числа дырок нужно умножить на число слабых узлов $p(V_0)$. Подставив функцию $\Phi(t)$ в уравнение (22) и решив его, получим «время жизни» зоны вынужденной эластичности:

$$t_k=A\exp\left(\frac{1}{kT}\left(a^+-\frac{\sigma_{\text{в}}}{\rho_m}b^+\left|\ln\left(1-\frac{V_0}{p(V_0)}C_k\right)\right|^{-\frac{1}{2}}\right)\right).$$

Выводы. В работе показано, что в температурном диапазоне от температуры хрупкости до температуры стеклования в стеклообразных аморфных полимерах впереди трещины разрушения появляется зона неупругой вынужденно эластической деформации, в которой происходит возникновение и накопление множества локальных микропор (дырок). Дырки появляются в результате термофлуктуационного распада слабых узлов несущего молекулярного каркаса.

Сформулирован механизм распада слабых узлов, найдены частоты элементарных актов распада и рекомбинации элементов несущего молекулярного каркаса. Найдено время распада слабых узлов.

Получено кинетическое уравнение распада слабых узлов несущего молекулярного каркаса.

Исследована кинетика накопления дырок в зоне вынужденной эластичности перед трещиной разрушения. Найдено «время жизни» зоны вынужденной эластичности.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Валишин А.А., Степанова Т.С. Особенности квазихрупкого разрушения полимеров и композитов на их основе. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2012, вып. 2. URL: http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/material/52.html

[2] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Москва, Наука, 1974, 560 с.

[3] Валишин А.А., Карташов Э.М., Тишаева С.Д. Статистические характеристики теплового движения в полимерах. *Ученые записки МИТХТ*, 2002, № 5, с. 11–18.

[4] Патрикеев Г.А. *Механика полимеров*, 1971, № 2, с. 221–231.

[5] Бартенев Г.М. *Прочность и механизм разрушения полимеров*. Москва, Химия, 1984, 280 с.

[6] Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А. О прогнозировании разрушения горных пород. *Известия АН СССР. Физика Земли*, 1977, № 6, с. 1–18.

[7] Половников Г.В., Трофимов В.В. *Механика композиционных материалов*, 1981, № 3, с. 542–546.

[8] Осокина Д.И., Мячкин В.И. и др. *Физические процессы в очаге землетрясений*. Москва, Наука, 1980, с. 68–78.

Статья поступила в редакцию 27.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Валишин А.А., Степанова Т.С. Кинетика зарождения локальных микродефектов при квазихрупком разрушении полимеров и композитов на их основе. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 9. URL: http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/material/1119.html

Валишин Анатолий Анатольевич — д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Математическое моделирование» и «Вычислительная математика и математическая физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана, профессор кафедры «Высшая и прикладная математика» Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. e-mail: enf@mail.ru

Степанова Татьяна Сергеевна — аспирант Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.