

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В.И. Веттегрень, доктор физико-математических наук, профессор.
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.
В.Н. Ложкин, доктор технических наук, профессор.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Кратко описаны основные положения современного подхода к прогнозированию долговечности конструкционных материалов, основанной на кинетической концепции прочности твердых тел. Особое внимание уделено прогнозированию долговечности полимерных композиционных материалов, перспективных для использования в изделиях, предназначенных для пожаротушения.

Ключевые слова: прогнозирование долговечности, температурная и временная зависимость прочности, связь прочности с теплофизическими характеристиками материалов, полимерные композиты

PHYSICAL BASIS OF EVALUATION TIME TO FRACTURE OF CONSTRUCTION MATERIALS

V.I. Vettegren.

Ioffe physical technical institute Russian academy of sciences.

V.N. Logkin.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Briefly describes the main provisions of the modern approach to forecasting time to fracture of construction materials based on the concept of kinetic strength of solids. Particular attention is paid to the prediction of time to fracture of polymer composite materials promising for use in devised intended for fire.

Keywords: forecasting time to fracture, temperature and time dependence of strength, connection between the strength and the thermal characteristics of materials and polymer composites

Прогнозирование времени разрушения материалов призвано решить две задачи. Первая из них заключается в оценке долговечности используемых материалов при задаваемых условиях эксплуатации (долгосрочный прогноз) на стадии конструирования машин и механизмов. Вторая задача связана с необходимостью предотвращения аварий на АЭС, в авиационной и космической технике, магистральных трубопроводах, предсказания горных ударов и землетрясений и т.д. Она требует установления момента времени разрушения объекта (ресурса долговечности в заданном интервале времени в отсутствии информации о предыстории его нагружения (краткосрочный прогноз)). В обоих случаях прогнозируется время.

Очевидно, что традиционная механическая концепция, рассматривающая разрушение как мгновенное нарушение сплошности материала, наступающее при достижении критического напряжения – «предела прочности», поставленные задачи решить не может.

Решение проблемы прогнозирования базируется на кинетической концепции, согласно которой разрушение есть процесс, подготавливаемый во времени и начинающийся с момента приложения нагрузки. Принципиальной является связь разрушения с закономерностями готовящей его термоактивированной генерации нано- и микротрещин.

Среди этих закономерностей в прогностическом аспекте важнейшими являются две стадии, различающиеся по длительности, характеру корреляций и выделению энергии при образовании трещин. Такая двустадийность позволяет выявить две группы признаков, направленных на долгосрочный и краткосрочный прогноз, то есть на оценку долговечности и ее ресурса в предразрушающем состоянии объекта.

Физические основы прогнозирования долговечности

Систематические исследования разрушения материалов под воздействием постоянной нагрузки были начаты в 50-х гг. прошлого столетия в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук под руководством академика С.Н. Журкова [1–3]. Они привели к установлению эмпирического выражения, связывающего величину прочности σ при одноосном растяжении со временем до разрушения (долговечностью) τ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

где τ_0 , U_0 , γ – эмпирические параметры, а k – константа Больцмана.

Это уравнение Журкова оказалось справедливым для металлов, сплавов, кристаллов, полимеров, композитов и т.д. Оно выполняется в широком диапазоне температур и времен нагружения в вакууме, воздухе, инертной и коррозионной средах. Оказалось, что параметр τ_0 имеет значение, близкое к периоду межатомных колебаний – $\approx (10^{-12} \div 10^{-14})$ с. Параметр U_0 равен энергии активации разрыва межатомных связей в ненагруженном теле [1–4]. Единственной характеристикой прочности, зависящей от структуры материала, оказался параметр γ .

Перепишем уравнение (1) в следующем виде:

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k_B T}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (2)$$

Видно, что предел прочности как константа материала отсутствует, так как ее величина зависит от температуры и времени действия нагрузки. Константами материала являются энергия активации разрыва связей U_0 и параметр γ .

Детальные исследования с использованием современных физических методов [2–4] показали, что в основе явления разрушения лежит процесс образования термических флуктуаций, растягивающих и разрывающих межатомные связи. Энергия их образования равна $U = U_0 - \gamma\sigma$. Роль внешней нагрузки сводится лишь к тому, что она снижает величину энергии образования разрушающих флуктуаций в ненагруженном теле – U_0 на величину $\gamma\sigma$. Среднее время образования разрушающих флуктуаций определяет скорость развития разрушения, то есть его долговечность τ . Мерой теплового движения (вероятности возникновения разрушающих флуктуаций) является температура. Следовательно, зависимость разрушающего напряжения от времени неотделима от его зависимости от температуры. Такая механическая характеристика как прочность тесно связана с теплофизическими параметрами – теплоемкостью, теплопроводностью и коэффициентом теплового расширения [5, 6].

Коррозия, старение, деформация и другие изменения структуры и строения материала играют роль внешних по отношению к процессу разрушения факторов, которые изменяют значение параметров, управляющих вероятностью образования тепловых флуктуаций (U_0 , γ и τ_0).

Установление термофлуктуационной природы разрушения открывает возможность оценки ресурса долговечности нагруженных конструкций в заданных условиях эксплуатации. Уравнение Журкова позволяет рассчитать при заданных температурах и нагрузках долговечность любого конструкционного материала.

На практике часто используют режим постоянной скорости растяжения. Если напряжение изменяется приблизительно пропорционально деформации, то выражение (2) можно переписать в следующем виде [2, 3]:

$$\sigma(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 32 \frac{k}{\gamma} T. \quad (3)$$

Отсюда следует, что прочность при постоянной скорости нагружения должна уменьшаться линейно от температуры. Для примера на рис. 1 показаны температурные зависимости прочности волокон полиэтилентерефталата и полиакрилонитрила при постоянной скорости растяжения. Видно, что прочность действительно уменьшается линейно от температуры. Продолжение прямых линий к $\sigma = 0$ отсекает от оси температур отрезок T_* .

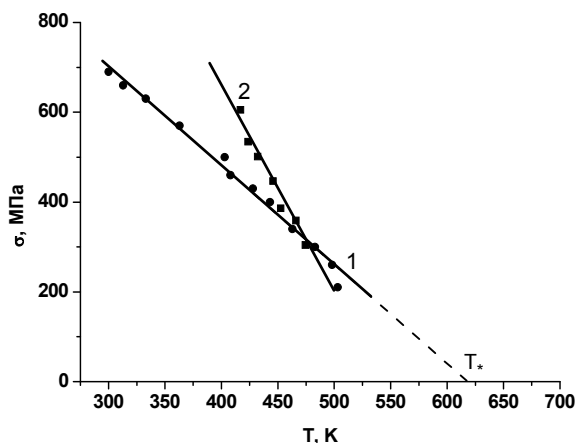


Рис. 1. Температурные зависимости прочности ориентированных волокон полимеров при скорости растяжения 0,2 %/мин.:
1 – полиэтилентерефталат; 2 – полиакрилонитрил

Из уравнения (3) следует, что

$$U_0 \approx 32 kT.$$

Тангенс угла наклона прямых линий – $d\sigma/dT \approx 32(k/\gamma)$. Откуда

$$\gamma \approx 32k/(d\sigma/dT).$$

Используя эти формулы и результаты измерения прочности при разных температурах, можно определить параметры U_0 и γ , а затем, подставив их в уравнение Журкова (1), вычислить долговечность.

Экспериментальные исследования механизма разрушения

Упомянем о прямых экспериментальных доказательствах вышеизложенных представлений о механизме разрушения. Она исходит из предположения, что при термических флуктуациях в теле образуются межатомные связи, деформированные до величины, близкой к разрывному удлинению. В 70-х гг. прошлого столетия в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук была создана методика обнаружения и исследования таких связей в полимерах и полимерных композитах [7–10]. Она использует результаты анализа смещения частоты и формы полос в инфракрасных (ИК) и рамановских спектрах. Смещение частоты $\Delta\nu$ прямо пропорционально локальному напряжению Σ , действующему на молекулу:

$$\Delta\nu = \alpha\Sigma$$

Величина коэффициента пропорциональности α может быть определена экспериментально [7–10]. Поэтому, выполнив такой анализ, можно определить величину локальных механических напряжений Σ на межатомных связях. Для примера, на рис. 2 показано распределение напряжений по межатомным связям в пленке полипропилена, находящейся под нагрузкой 0,7 ГПа. Видно, что основная масса молекул этого полимера находится под напряжением, близким к приложенному – 0,7 ГПа. Однако существует небольшое число молекул (несколько процентов от общего числа), напряжение на которых на порядок больше и достигает прочности молекул – 1,6 ГПа. Столь же неравномерные распределения локальных напряжений были обнаружены для большого числа полимеров и композитов [2, 3, 7–11].

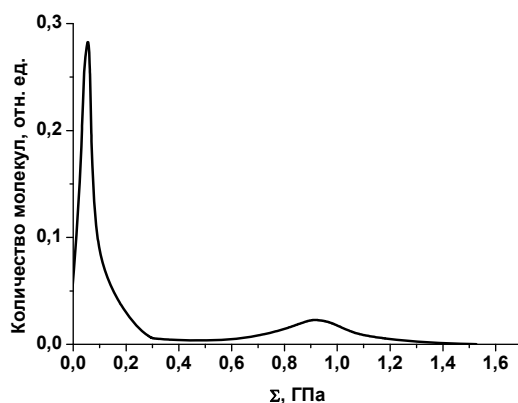


Рис. 2. Распределение растягивающего напряжения 700 МПа по молекулам полипропилена

Межатомные связи, напряжение на которых достигает их прочности, разрываются и вместо них образуются свободные радикалы и ионы. Они могут быть зарегистрированы методом электронного парамагнитного резонанса [2, 3, 12] или фректолюминесценции (ФЛ) [13–15]. Например, на рис. 3 показан спектр ФЛ композита с матрицей из полифениленоксида, армированной углеродными нитями. Полосы 2,13, 2,32 и 2,73 эВ в этом спектре соответствуют свободным радикалам R-C*, образовавшимся при разрыве химических связей в углеродных волокнах, а 3,03 эВ – радикалам R-S*. Здесь R – часть молекулы, примыкающая к разорванной связи, звездочка показывает, что радикал находится в возбужденном состоянии.

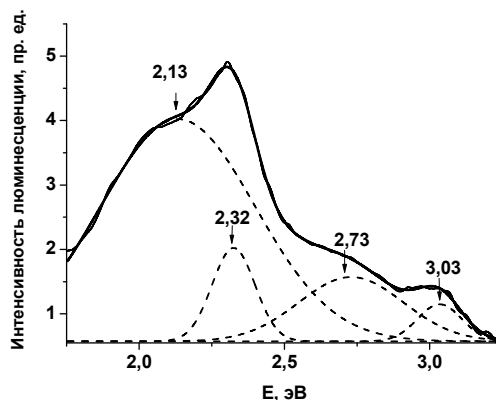


Рис. 3. Спектр фрактолюминесценции композита с матрицей из полифениленоксида, армированной углеродными волокнами, при трении о стальной валик

Радикалы, как правило, находятся на берегах нано- и микротрещин, линейные размеры которых варьируют от нескольких десятков нанометров до микрометров. Динамику их образования можно контролировать, измеряя временные зависимости интенсивности ФЛ с наносекундным разрешением по времени [13–15]. При разрыве межатомной связи запасенная в ней энергия выделяется в виде вспышки света. Поэтому появление микротрещины ведет к вспышке света, интенсивность которой пропорциональна площади микротрещины. Для примера, на рис. 4 показан фрагмент временной зависимости интенсивности ФЛ при трении композита с матрицей из полифениленоксида, армированной углеродными нитями, о стальной валик. В этом случае трещины с линейными размерами ~ 30 мкм образуются после разрыва нитей. Острые максимумы на рис. 4 соответствуют последовательному образованию микротрещин. Каждая вспышка состоит из сильно перекрывающихся максимумов (рис. 5), появляющихся через ~ 20 нс при разрыве отдельных волокон толщиной 8 мкм, из которых состоят нити.

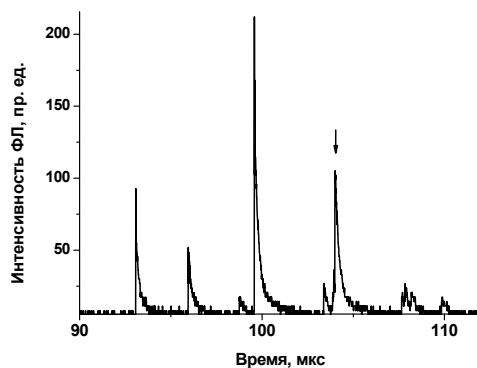


Рис. 4. Серия вспышек света, возникающих при разрывах нитей углерода в композите, матрица которого состоит из полифениленсульфида, а армирующий наполнитель – угольные волокна

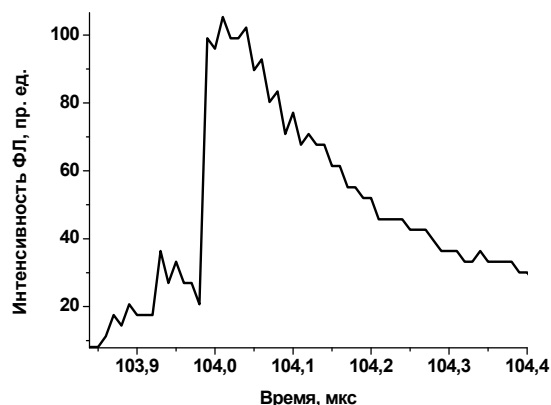


Рис. 5. Вспышка света, отмеченная на рис. 4 стрелкой

При комнатных температурах свободные радикалы и ионы обычно нестабильны (время их жизни лежит в диапазоне от нескольких наносекунд до нескольких микросекунд) и «гибнут», вступая в различные химические реакции. В результате образуются новые химические группировки, которые могут быть зарегистрированы при помощи ИК-спектроскопии [2, 3, 16–18].

В полимерах зародышевые трещины наблюдали, используя электронную микроскопию и рассеяние рентгеновских лучей [2, 3, 19].

При увеличении концентрации нано- и микротрещин наступает такой момент, когда они начинают объединяться и образуются более крупные трещины. Этот процесс имеет многоуровневый иерархический характер [19, 20]: при объединении «зародышевых» трещин образуются новые трещины, размер которых в три раза крупнее, чем первых, при их объединении создаются трещины еще в три раза крупнее и т.д., вплоть до разрушения образца.

Связь кинетики разрушения с тепловым движением в полимерных композитах

Начнем с анализа температурных зависимостей прочности высокоориентированных волокон, которые используют для создания композитов. На рис. 6 показаны типичные температурные зависимости прочности высокоориентированных волокон ПА 6 и угольного волокна, полученные при измерениях прочности на разрывной машине. На этих зависимостях наблюдаются отклонения от формулы Журкова (в виде (3)) при температурах T_t и T_b : до T_t прочность не зависит от температуры, между T_t и T_b она уменьшается линейно от температуры, а выше T_b наклон температурной зависимости прочности увеличивается. Причины отклонений, как было установлено [5, 6, 21, 22], связаны с изменением характера теплового движения атомов. Оказалось, что ниже T_t энергия теплового движения недостаточна, чтобы создать термические флуктуации. Поэтому прочность не зависит от температуры. При $T = T_t$ создаются так называемые торсионные колебания вокруг оси молекул. Возникает резервуар энергии, из которого термические флуктуации могут черпать энергию. В результате прочность начинает уменьшаться линейно по температуре. При $T = T_b$ в полимере возникают изгибные колебания молекул. Появляется новый резервуар энергии для создания термических флуктуаций и наклон температурной зависимости прочности возрастает. Изменение наклона температурных зависимостей прочности ясно показывает, что механические и тепловые свойства тесно связаны друг с другом: любое появление нового вида колебаний не только ведет к изменению наклона температурных зависимостей прочности, но и к изменению теплоемкости, теплопроводности и коэффициента теплового расширения.

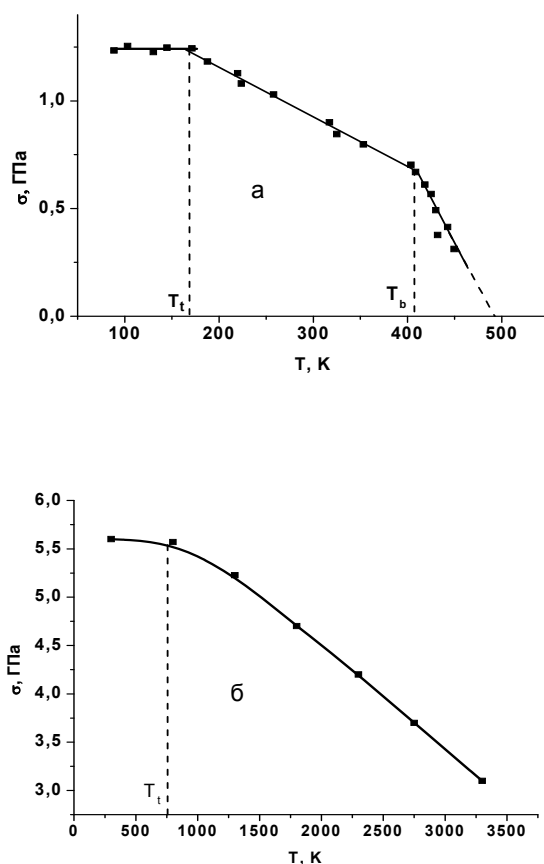


Рис. 6. Температурные зависимости прочности волокон: полиамидное (а); углеродное (б)

Для учета возникновения новых резервуаров энергии в уравнение (2) вместо температуры вводят квантовую функцию F_q [3–6, 21, 22]. Тогда оно приобретает вид:

$$\sigma = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{k_B F_q}{\gamma} \ln \frac{\tau}{\tau_0},$$

или при испытаниях на разрывной машине –

$$\sigma(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 32 \frac{k_B}{\gamma} F_q.$$

Величина F_q определяется из независимых измерений [3–6, 21, 22].

Рассмотрим теперь, как зависит прочность полимерного композита от температуры. Сделаем это на примере композита из углеродной матрицы, армированной углеродными волокнами. Такие композиты применяются для создания негорючих изделий, работающих при температурах до 3300 К в вакууме или 2500 К в атмосфере воздуха. Из рис. 7 видно, что прочность композита в согласии с уравнением (2) уменьшается до ≈ 1800 К, а затем увеличивается приблизительно линейно с температурой. Увеличение связано с размягчением матрицы при 1800 К. Волокна уложены в нитях недостаточно регулярно, и механическое напряжение распределяется по ним неравномерно. При комнатной температуре матрица находится в стеклообразном состоянии, и «прочные» адгезионные связи между ней и волокнами препятствуют их проскальзыванию относительно друг друга и «выравниванию» напряжений. Поэтому прочность композита мала. Однако при повышении температуры

до 1800 К прочность адгезионных связей между волокном и матрицей уменьшается настолько, что они становятся неспособными воспрепятствовать перемещению волокон относительно друг друга и «выравниванию» напряжений на них. Это вызывает увеличение прочности композита. Таким образом, температурная зависимость прочности армированного углерод-углеродного композита определяется главным образом температурной зависимостью прочности углеродных волокон и их взаимной укладкой в нитях.

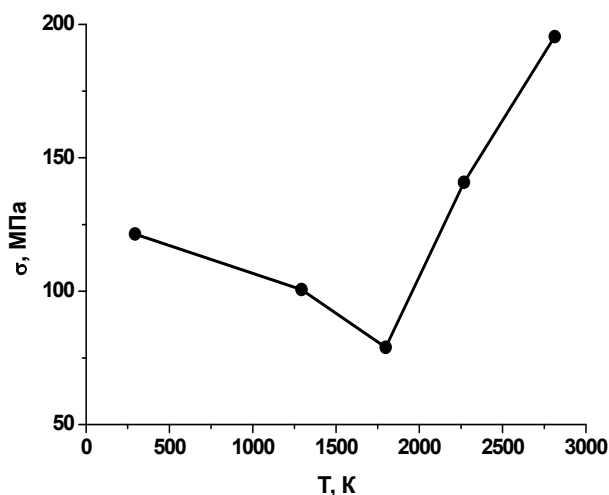


Рис. 7. Температурная зависимость прочности композита с углеродной матрицей, армированной углеродными волокнами

Кинетика изнашивания полимерных композитов

Известно, что рукава и канаты часто разрушаются из-за трения об окружающие предметы. Поэтому целесообразно рассмотреть подходы, позволяющие прогнозировать долговечность полимерных композитов в условиях трения. Изнашивание представляет собой процесс разрушения под действием нормальных и касательных напряжений, но прямое использование уравнения Журкова для его описания его кинетики затруднено, так как в процессе трения температура в зоне трения растет.

Нами был разработан метод [23], основанный на использовании уравнения Пуассона и сопоставлении значений температур, измеренных с помощью термопары на некотором расстоянии от зоны трения. Это позволило контролировать температуру в зоне трения, используя показания термопар.

Детальные исследования показали, что пока локальная температура ниже температуры стеклования, кинетика нагрева при изнашивании подчиняется уравнению Журкова [23]. Были проведены исследования скорости изнашивания полимерных композитов и найдены аналитические выражения, описывающие этот процесс со временем. Это позволило разработать метод прогнозирования срока службы полимерных композитов при различных видах изнашивания в атмосфере воздуха, углекислом газе, воде и вакууме.

Проведены детальные исследования механизма изнашивания полимерных композитов на молекулярном уровне с временным разрешением 10 нс [13–15]. Они показали, что в зоне трения молекулы полимеров разрываются и из их «обрывков» образуются новые вещества, имеющие такой же модуль сдвига, как жидкие смазки [24]. Это ведет к резкому уменьшению силы трения, что позволило создать полимерные подшипники, не требующие смазки во время эксплуатации.

Достоверность прогнозирования долговечности

Разброс прочности и долговечности ограничивает возможности точного прогнозирования наступления момента катастрофического события (разрушения). Существуют две причины разброса – технологическая и фундаментальная – термофлуктуационная, обусловленная вероятностной природой возникновения тепловых разрушающих флуктуаций [3]. Если величину технологического разброса можно уменьшить за счет совершенствования технологии, термофлуктуационный разброс неустраим. Исследования показали, что технология полимерных материалов и композитов достигла такого уровня, что на первый план выходит термофлуктуационный разброс. Соответствующие аналитические выражения, позволяющие оценить величину разброса, приведены в книге В.А. Петрова, А.Я. Башкарева, В.И. Веттегрень «Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов» [3].

Изложены современные положения решения задачи прогнозирования разрушения конструкционных материалов, базирующиеся на результатах фундаментальных исследований механизма разрушения в областях с нанометровыми размерами с наносекундным разрешением во времени.

Разрушение представляет собой конечный результат процесса накопления нано- и микротрещин, образующихся под действием термических флуктуаций, а потому долговечность и прочность определяются как действующими напряжениями так и температурой.

Поскольку нано- и микротрещины образуются под действием термических флуктуаций, долговечность и прочность связаны с теплофизическими свойствами материалов – теплоемкостью, теплопроводностью и коэффициентом теплового расширения.

Литература

1. Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел // Вестник АН СССР. 1957. № 11. С. 78–85.
2. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
3. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
4. Kausch H.H. Polymer Fracture. Berlin Heidelberg: Springer, 1987. 456 p.
5. Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Y. Kinetics of Deformation and Relaxation in Highly Oriented Polymers // Adv. Polymer Sci. 1996. Vol. 125. P. 103–148.
6. Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ja. Description of Thermal and Mechanical Properties of Drawn Polymers Over Wide Temperature Range // Polymer Engineering and Science. 1992. Vol. 32. N. 17. P. 1204–1208.
7. Zhurkov S.N., Vettegren V.I., Novak I.I. Infrared Spectroscopic study in chemical bonds in stressed polymers // Fracture 1969. Proc. Int. Conf. Fracture. L.: Chapman and Hall, 1969. P. 545–569.
8. Vettegren V.I., Novak I.I. Determination of Atomic Stress Distribution in Stressed Polymers by Infrared Spectroscopy // Journal Polymer Science. Polymer Physic. 1973. Vol. 11. P. 2135–2142.
9. Vettegren V.I., Novak I.I., Friedland K.J. Overstressed interatomic bonds in stressed polymer // International Journal Fracture. 1975. Vol. 11. N. 5. P. 789–801.
10. Веттегрень В.И., Новак И.И. Определение истинных напряжений на межатомных связях в нагруженных полимерах методом инфракрасной спектроскопии // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. Вып. 5. С. 1417–1422.
11. Прочность макромолекул полигетероариленов, содержащих имидный цикл в основной цепи / В.И. Веттегрень [и др.] // Доклады АН СССР. 1976. Т. 230. № 6. С. 1343–1346.
12. Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А. Спектры ЭПР, конформация и химические свойства свободных радикалов в твердых полимерах // Успехи химии. 1969. Т. 38. С. 593–623.
13. Динамика микротрещин в полимерном композите при трении / В.И. Веттегрень [и др.] // Журнал технической физики. 2012. Т. 82. Вып. 10. С. 124–127.

14. Веттегрень В.И., Ляшков А.И., Щербаков И.П. Влияние ориентации волокон на образование микротрещин в волокнистом полимерном композите при трении // Журнал технической физики. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 115–117.
15. Исследование образования микротрещин в волокнистом композите при ударе и трении / В.И. Веттегрень [и др.] // Проблемы материаловедения. 2012. Т. 57. № 10. С. 1445–1448.
16. Журков С.Н., Новак И.И., Веттегрень В.И. Изучение механохимических превращений в полиэтилене методом инфракрасной спектроскопии // Доклады АН СССР. 1964. Т. 157. № 6. С. 1431–1433.
17. Механохимические превращения в полимерах при ориентационной вытяжке / С.И. Велиев [и др.] // Механика полимеров. 1971. № 3. С. 387–390.
18. Кинетика деструкции полимеров в механически напряженном состоянии / В.Е. Корсуков [и др.] // Высокомолекулярные соединения (А). 1974. Т. 16. № 7. С. 1538–1542.
19. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978. 274 с.
20. Kilian H.G., Koepf M., Vettegren V.I. Model of reversible aggregation: universal feature of fluctuation ensembles // Progress Colloid and Polymer Science. 2001. Vol. 117. P. 172–181.
21. Веттегрень В.И., Бронников С.В., Иброгимов И.И. Влияние статистики фундаментальных колебаний на кинетику разрушения ориентированных полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36. С. 1294–1300.
22. Температурная зависимость прочности углеродного волокна и трехмерно армированного углерод-углеродного композита / В.И. Веттегрень [и др.] // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. № 2. С. 63–67.
23. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А. Кинетика трения и износа полимерных композиционных материалов // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 9. С. 1619–1624.
24. Веттегрень В.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П. Фотолюминесценция продуктов деструкции полимеров при трении // Письма в Журнал технической физики. 2008. Т. 34. Вып. 14. С. 88–94.