

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**

539.4

**КИНЕТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПРОЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ***В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский*

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	193
1. Долговечность твердых тел под нагрузкой и основные положения кинетической концепции прочности . . . . .	196
2. Изучение процесса разрушения тел прямыми физическими методами . . . . .	203
3. Случаи усложненного разрушения . . . . .	218
4. Некоторые проблемы в развитии кинетических представлений о процессе разрушения . . . . .	220
5. О кинетических теориях разрушения . . . . .	221
6. Заключение . . . . .	222
Цитированная литература . . . . .	223

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время идет интенсивный процесс переосмысливания и развития учения о прочности твердых тел вопреки тому, что эту область привыкли считать практически завершенной. Данный процесс вызван прежде всего новым подходом к рассмотрению разрушения тел — кинетическим, при котором в полной мере учитывается тепловое движение атомов и молекул. Изложению экспериментальных данных, являющихся основой новых, кинетических представлений о механическом разрушении тел, и их анализу и посвящена настоящая статья.

\* \* \*

Прочность характеризует способность твердых тел сохранять целостность под действием внешних механических нагрузок. Для количественной оценки реакции тел на механические воздействия наряду с понятиями о пределах упругости и текучести было введено представление о прочности, как о характеристике некоторого предельного, критического состояния нагруженного тела. Учение о прочности первоначально развивалось в рамках механики сплошных сред. Чисто механический подход к проблеме разрушения сохранился и впоследствии, когда твердые тела стали рассматривать как конструкции из атомов, связанных силами сцепления. В развитии физического подхода к учению о прочности и разрушении твердых тел можно выделить два главных момента.

Первый связан с созданием теории сил межатомного и межмолекулярного сцепления, позволившей рассчитать прочность связей в кристаллах, стеклах, полимерах и др. и оценить «теоретическую прочность»

твердых тел идеального строения<sup>1-4</sup> Расчет показал, что теоретическая прочность очень высока и в сотни раз превосходит практическую прочность реальных твердых тел. Это различие служило и служит стимулом для исследований в области прочности.

Второй, не менее важный шаг в развитии физических представлений о прочности был сделан в 50-х годах, когда была сформулирована кинетическая концепция прочности, в которой тепловому движению атомов отводилась роль одного из основных факторов, управляющих процессом разрушения. Эти представления учитывали, что внешняя сила действует не на неподвижную систему связанных атомов, а на систему частиц, находящихся в колебательном тепловом движении, в результате которого происходят изменения локальных напряжений межатомных связей. Самая грубая оценка показывает, что уже средние тепловые колебания атомов в теле вызывают на межатомных связях нагрузки, сравнимые с прочностью связей на разрыв. Особо же важную роль может играть неравномерность теплового движения — энергетические флуктуации, вследствие которых отдельные атомы время от времени приобретают кинетическую энергию, во много раз большую, чем средняя.

Из сказанного следует, что наряду с «обычным», чисто механическим способом разрыва межатомных связей, при котором рассоединение атомов осуществляется целиком за счет внешнего воздействия, когда уровень внешней силы достигает предельной величины, равной прочности межатомной связи (отсюда и выводился предел прочности), существует и другой, «необычный», смешанный способ разрушения, когда рассоединение атомов осуществляется при нагрузках, меньших прочности межатомных связей, причем до конца разрыв напряженных межатомных связей доводят тепловые флуктуации. Учет разрушающей роли теплового движения, тепловых флуктуаций, составляет основное содержание нового, кинетического подхода к проблеме прочности твердых тел.

Предпосылкой для формирования представлений кинетической концепции разрушения послужили, помимо общетеоретических соображений, также и работы по изучению деформационных свойств твердых тел (ползучести) и релаксационных явлений. Представления об определяющей роли термофлуктуационных актов атомно-молекулярных перегруппировок в развитии деформационных и релаксационных процессов и о направленности этих актов в поле механических напряжений начали разрабатываться раньше, чем для разрушения<sup>5-9</sup>.

Основным же толчком к развитию кинетической теории механического разрушения послужили опытные данные о временной и температурной зависимостях прочности твердых тел. Сравнительно давно было замечено, что практическая прочность материалов («предел» прочности) не является неизменной величиной, а заметно меняется в зависимости от условий испытания. Об этом свидетельствовали опытные данные о зависимости предела прочности от скорости деформирования и температуры при испытаниях на машинах, задающих постоянную скорость деформирования<sup>10</sup>, а также опыты по ползучести и длительной прочности (см., например, библиографию в книге<sup>11</sup>). Зависимость прочности от времени при статической нагрузке, получившая название статической усталости материала, наблюдалась многими исследователями. Влияние времени на прочность было обнаружено в силикатных стеклах<sup>12, 13</sup>, полимерах<sup>14, 15</sup>, металлах<sup>16-18</sup>, ионных кристаллах<sup>19, 20</sup> и т. д.

Однако ранее всем этим наблюдениям не придавалось особого значения, несмотря на противоречие между ними и представлениями о критическом характере разрушения. Действительно, если разрыв наступает лишь тогда, когда напряжение достигло предельной величины, то неясно,

почему время испытания влияет на предел прочности. Сторонники сохранения представлений о критическом характере разрыва для объяснения временной зависимости прочности вводили допущения о наличии предшествующих или сопутствующих разрушению процессов, благодаря которым прочность становится зависящей от времени действия нагрузки. Так, Орован<sup>21</sup> пытался объяснить временную зависимость прочности за счет химического воздействия на материал окружающей среды, в частности для стекол — за счет образования в растущих трещинах расширяющегося их адсорбированного слоя.

Мёргетройд<sup>22</sup> высказал предположение о вязко-упругой гетерогенности твердых тел как общей причине временной зависимости прочности твердых тел. В гетерогенной системе при растяжении с течением времени напряжение на упругих элементах повышается за счет релаксации напряжений и течения в вязко-упругих микрообластях. Перераспределение напряжений будет происходить до тех пор, пока напряжение на упругих элементах не достигнет предела прочности материала, что и приведет к разрыву. Эта точка зрения, по сути дела, приписывает кинетический характер сопутствующему разрушению процессу — процессу деформирования и отрицает кинетическую природу самого процесса разрушения.

Однако отмеченные внутренние противоречия в учении о прочности могли разрешаться и с позиций рассмотрения разрушения как самостоятельного кинетического процесса. Для выяснения справедливости таких позиций были осуществлены систематические исследования явления временной зависимости прочности, главным образом в лаборатории физики прочности Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе АН СССР. В результате проведения многочисленных экспериментов было показано, что временная и температурная зависимости прочности — не уникальное, а широко распространенное явление, характерное для разрушения различных по природе и физико-химическим свойствам твердых тел. Именно этот экспериментальный результат послужил основой для формулировки кинетической концепции механического разрушения<sup>23-30</sup>.

Новые взгляды на природу разрушения вызвали в свое время оживленную дискуссию. В числе противников оказались, как это ни странно, и сторонники другой кинетической теории — кинетической теории деформирования, которые считали, что незачем вводить новый кинетический процесс разрушения. Кинетический характер процесса деформирования был явным (ползучесть материалов), а существование процесса разрушения не было очевидным. Все это потребовало для подтверждения справедливости кинетической концепции прочности постановки специальных опытов, которые могли бы доказать реальность процесса постепенного разрушения твердых тел. С этой целью был использован ряд прямых физических методов исследования, необычных для практики механических испытаний.

Настоящая статья представляет собой обзор работ, посвященных развитию кинетического подхода к проблеме разрушения твердых тел. Решение проблемы еще далеко до завершения, и пока что рано говорить о законченной кинетической теории разрушения. Остается еще много невыясненных и спорных вопросов. Однако сейчас уже сложились предпосылки для формулировки основных положений кинетической теории разрушения, и это мы попытаемся отразить в статье.

Приводимые ниже экспериментальные результаты получены большим коллективом лаборатории физики прочности ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Инициатором и руководителем этих работ является академик С. Н. Журков.

## 1. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПОД НАГРУЗКОЙ И ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРОЧНОСТИ

При кинетическом подходе, в отличие от статического, разрушение рассматривается как реальный, развивающийся во времени процесс (процесс накопления каких-либо нарушений). Поэтому естественно характеризовать его либо некоторой скоростью (скоростью накопления нарушений), либо временем, за которое процесс развивается до определенной стадии и приводит к разрыву. Наиболее простой и легко определяемой из опыта характеристикой прочностных свойств материала, отражающей в то же время кинетическую природу процесса, может служить величина долговечности  $\tau$  твердых тел под напряжением  $\sigma$ , т. е. время существования образца в нагруженном состоянии с момента приложения нагрузки до разрыва. С точки зрения кинетической концепции разрушения долговечность является фундаментальной характеристикой механической прочности материала. Ее можно рассматривать как величину, обратно пропорциональную усредненной скорости  $\bar{v}$  процесса разрушения, т. е.  $\tau \sim 1/\bar{v}$ .

Чтобы характеризовать прочностные свойства того или иного материала с точки зрения кинетического подхода, необходимо иметь сведения о зависимости долговечности образцов из этого материала от приложенного напряжения  $\sigma$  и температуры испытания  $T$ . Эти же сведения позволяют сделать заключение и о природе прочности.

Изложенные соображения привели к выводу о необходимости постановки систематических исследований зависимости долговечности твердых тел, самых различных по структуре и физическим свойствам, от приложенного напряжения и температуры. Такой комплекс исследований был проведен, главным образом при одноосном растяжении на образцах, которые обычно вырубались из тонких пленок или фольг или же брались в виде пучка волокон.

Испытания, как правило, проводились при некоторой выбранной температуре  $T$  при условии поддержания постоянным в течение всего опыта приложенного напряжения  $\sigma$ . В этих условиях определялась долговечность  $\tau$ . Для нахождения зависимости  $\tau$  от  $\sigma$  и  $T$  ставилась большая серия опытов (десятки—сотни образцов), в которых для каждого из образцов устанавливались различные (но постоянные для данного опыта) значения  $\sigma$  и  $T$ . Опыты велись в широком диапазоне температур и напряжений в интервале долговечностей до десяти порядков (от тысячных долей секунды до многих месяцев).

Исследования проводились на многих телах с различной структурой и характером сил связей. Были исследованы поликристаллические металлы<sup>29, 31-43</sup>, монокристаллы<sup>44-47</sup>, неметаллические соединения<sup>25, 48</sup>, полимеры<sup>29, 32, 23, 49-56</sup>, сплавы<sup>33, 38-40, 57</sup> и сложные композиционные материалы<sup>58, 59, 25</sup>. Всего исследовано около сотни различных материалов. Эти опыты привели к установлению общих для твердых тел закономерностей, связывающих долговечность  $\tau$  с действующими напряжением  $\sigma$  и температурой  $T$  (см. ниже).

На рис. 1 для примера приведены опытные данные о зависимости  $\tau$  от  $\sigma$  для испытаний различных материалов при постоянной температуре. Видно, что для самых разнообразных по строению и свойствам материалов (поликристаллических металлов и сплавов — на рис. 1, а и б, монокристаллов металлов и щелочно-галогидных соединений — рис. 1, в, полимеров — рис. 1, г и композиционных материалов — рис. 1, д) наблюдается такая зависимость долговечности от напряжения: с ростом напря-

жения долговечность падает. Чтобы выяснить, не связана ли временная зависимость прочности с воздействием окружающей среды, были проведены исследования в глубоком вакууме. Результаты показаны на

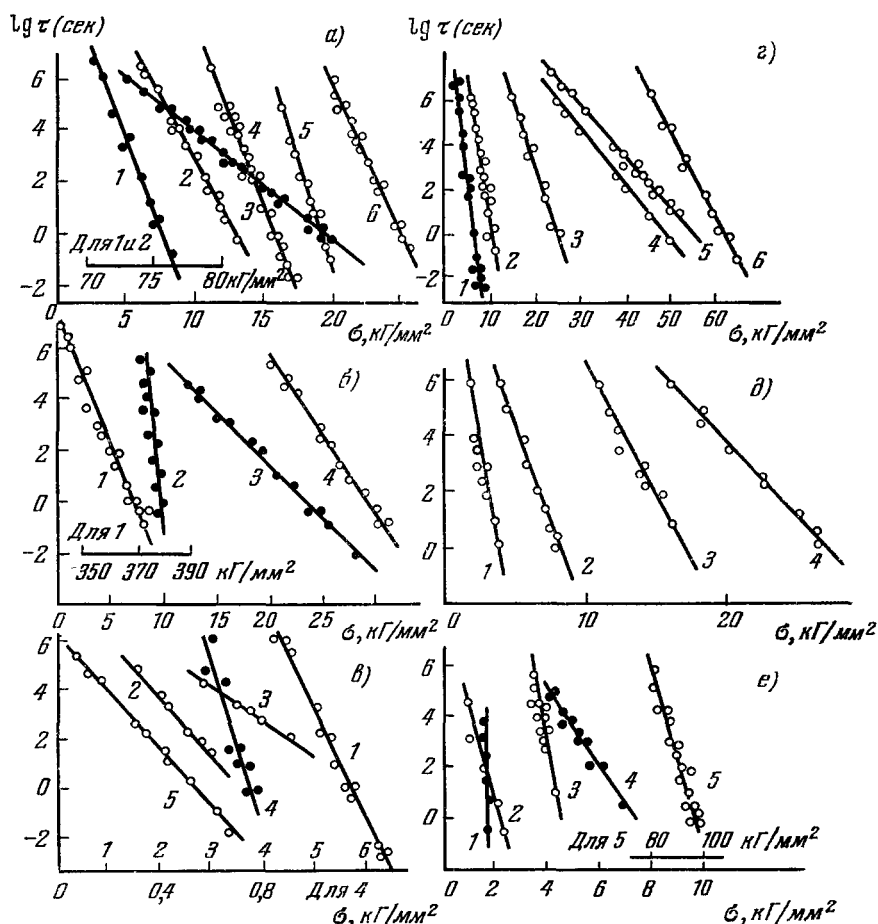


Рис. 1. Долговечность  $\tau$  различных твердых тел под нагрузкой  $\sigma^{26}$ .

а) Полукристаллические металлы: 1 — ниобий, 2 — ванадий, 3 — алюминий, 4 — цинк, 6 — серебро (1—4 и 6 — комнатная температура); 5 — платина (300° С). б) Сплавы: 1 — молибден с рением (18° С); 2 — алюминий с 0,75% меди (70° С); 3 — серебро с 2,5% алюминия (300° С); 4 — алюминий с 4% меди (100° С). в) Монокристаллы: 1 — алюминий (18° С); 2 и 3 — цинк с различной ориентацией нагрузки относительно базисной плоскости (2 — 35° С; 3 — 20° С); 4 — каменная соль (18° С); 5 — алюминий (300° С). г) Полимеры (комнатная температура): 1 — органическое стекло (полиметилметакрилат); 2 — полистирол; 3 — полихлорвинил (волокно); 4 — вискоза (волокно); 5 — капрон (поликапроамид, волокно); 6 — полипропилен (волокно). д) Гетерогенные (композиционные) материалы (комнатная температура): 1 — бумага; 2 — древесина (нагружение вдоль волокна); 3 — цемент; 4 — стеклопластик. е) Долговечность в вакууме ( $10^{-7}$  тор): 1 — хлопчатое серебро (18° С); 2 — алюминий (300° С); 3 — алюминий (18° С); 4 — полиметилметакрилат (18° С); 5 — капрон ориентированный (18° С).

рис. 1, е, из которого видно, что временная зависимость прочности сохраняется и в вакууме.

Как следует из рис. 1, зависимость долговечности от напряжения имеет единообразный характер — линейная зависимость  $\lg \tau$  от  $\sigma$ . Но при  $\sigma \rightarrow 0$  линейность  $\lg \tau - \sigma$  нарушается (см. верхнюю часть кривых на рис. 2). Это и естественно, так как иначе бы оказалось, что при отсутствии нагрузки тело имело бы конечное время жизни. Однако, если

не касаться области малых напряжений \*), для достаточно широкого диапазона напряжений зависимость  $\lg \tau - \sigma$  остается линейной, что и используется для последующего анализа.

Распространенность зависимости  $\tau$  от  $\sigma$  для любых твердых тел показывает, что для разрыва необходимо время, в течение которого в теле, находящемся под действием растягивающей нагрузки, протекают какие-то процессы, приводящие к его распаду на части.

То, что со временем в нагруженном теле действительно идут процессы постепенного накопления разрушения, было показано опытами с прерыванием действия нагрузки. Оказалось, что после пребывания в течение некоторого времени под нагрузкой образец становится ослабленным: его долговечность (отсчитываемая от момента повторного приложения той же нагрузки) снижается<sup>15, 29</sup>.

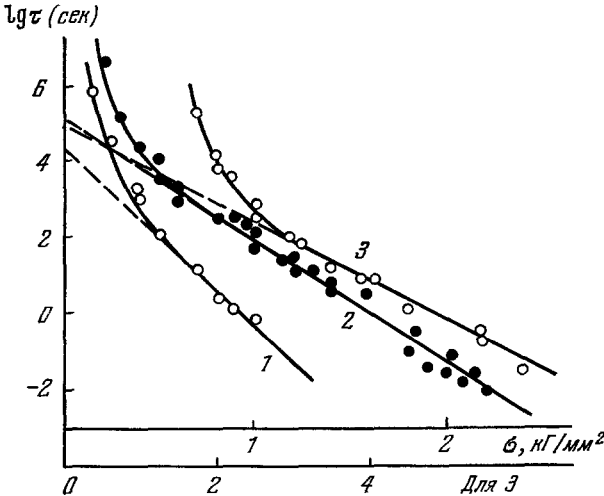


Рис. 2. Зависимость долговечности от напряжения в области малых нагрузок<sup>25</sup>.

1 — хлористое серебро (200°С); 2 — алюминий (400°С); 3 — полиметилметакрилат (70°С).

было изучено влияние температуры на долговечность под нагрузкой. Оказалось, что если производить измерения при ряде температур, то для каждой из них зависимости  $\lg \tau - \sigma$  остаются линейными, но закономерно изменяются наклоны этих прямых (рис. 3). С повышением температуры наклоны прямых  $\lg \tau - \sigma$  уменьшаются, а с понижением — увеличиваются, приближаясь к вертикали.

Весьма существенно, что семейство линейных зависимостей  $\lg \tau - \sigma$  при разных температурах представляет собой пучок прямых, пересекающихся в одной точке — полюсе (см. рис. 3). При этом установлено, что для всех типов твердых тел этот полюс находится практически при одном и том же значении долговечности  $\sim 10^{-13}$  сек. Это постоянство выполняется с логарифмической точностью ( $\lg \tau_0 \approx 13 \pm 1$ , где  $\tau_0$  — долговечность в полюсе), так как полюс определяется в результате экстраполяции, и довольно далекой (см. рис. 3).

Полученные экспериментально зависимости между долговечностью  $\tau$ , напряжением  $\sigma$  и температурой  $T$  позволили установить аналитические соотношения между этими величинами.

Оказалось, что долговечность твердых тел подчиняется выражению<sup>23, 26</sup>

$$\tau = \tau_0 \exp(U(\sigma)/kT), \quad (1)$$

где

$$U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma, \quad (2)$$

$k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

\*) При  $\sigma \rightarrow 0$  зависимость  $\lg \tau - \sigma$  стремится к бесконечности из-за рекомбинационных процессов<sup>25</sup> и других причин<sup>208, 216</sup>.

Свидетельством применимости выражений (1) и (2) к описанию экспериментальных данных о долговечности может служить проверка, основанная на том, что уравнения (1) и (2) могут быть переписаны в форме

$$U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma = kT \ln(\tau/\tau_0). \quad (3)$$

Тогда «верные» семейства прямых, типа показанных на рис. 3, должны собираться в одиночные линии в координатах  $kT \ln(\tau/\tau_0)$ ,  $\sigma$ .

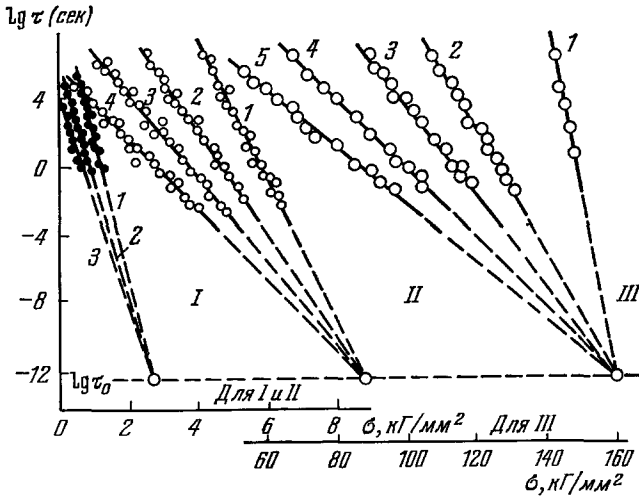


Рис. 3. Зависимость долговечности от напряжения при разных температурах <sup>26</sup>.  
 I — каменная соль: 1 — 400° С; 2 — 500° С; 3 — 600° С. II — алюминий (поликристаллический): 1 — 18° С; 2 — 100° С; 3 — 200° С; 4 — 300° С. III — напрон (ориентированное волокно): 1 — (-180° С); 2 — (-120° С); 3 — (-75° С); 4 — (20° С); 5 — (80° С).

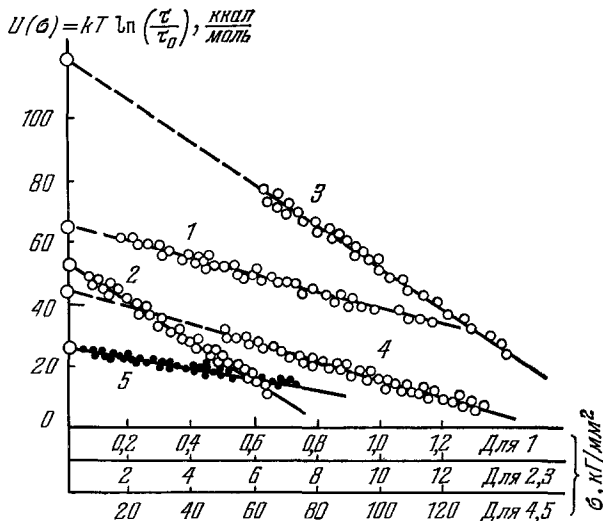


Рис. 4. Зависимость энергии активации разрушения от напряжения <sup>26, 56</sup>.  
 1 — каменная соль; 2 — алюминий (поликристаллический); 3 — платина (поликристаллическая); 4 — напрон (ориентированное волокно); 5 — полиэтилен (ориентированное волокно).

Для примера на рис. 4 приведены результаты подобной обработки экспериментальных данных для ряда твердых тел. Как видно, имеет место достаточно плотная группировка точек вдоль отдельных прямых, каждая из которых относится к одному из материалов. Этот факт наглядно

показывает, что уравнения (1) и (2) действительно хорошо описывают зависимость  $\tau$  ( $\sigma$ ,  $T$ ). Все последующие серьезные заключения о природе разрушения тел вытекают из анализа выражения (1), которое является основным уравнением долговечности.

Отметим прежде всего то обстоятельство, что долговечность тела одинаковым образом определяется как приложенной механической силой (напряжением  $\sigma$ ), так и температурой тела  $T$ . Обе эти величины входят в показатель экспоненты. Уже это само по себе указывает на то, что тепловое движение играет существенную роль в ходе разрушения тела.

Пропорциональность  $\tau$  множителю  $e^{U/kT}$  указывает на термофлуктуационную природу процесса разрушения. Этот вывод подтверждается сходством выражения (1) с выражением для среднего времени  $\tau_{\text{фл}}$  между двумя последовательными флуктуациями, придающими<sup>60</sup> данному атому кинетическую энергию  $E_{\text{фл}}$ :

$$\tau_{\text{фл}} \approx \tau_a \exp(E_{\text{фл}}/kT), \quad (4)$$

где  $\tau_a \approx 10^{-13}$  сек — средний период тепловых колебаний атомов в конденсированных телах. Мы видим, что  $\tau_0 \approx \tau_a$ .

Сходство (1) и (4) дает основание считать, что именно энергия тепловых флуктуаций, а не энергия среднего теплового движения позволяет преодолевать атомам (или молекулам) в теле те потенциальные барьеры, которые создаются воздействием соседних атомов на данный. Поэтому величина  $U$  ( $\sigma$ ) может быть названа энергией активации процесса разрушения, причем эта энергия, согласно (2), зависит от приложенного напряжения, линейно снижаясь с ростом  $\sigma$ .

Величина  $U_0$  (начальная энергия активации) определяется из опытов по измерению долговечности с помощью графиков типа рис. 4, где  $U$  ( $\sigma$ ) экстраполируется к  $\sigma = 0$ .

Значения  $U_0$ , найденные на основе как приведенных на рис. 4 опытных данных, так и ряда других данных из работ<sup>23, 24, 44</sup>, представлены в табл. I<sup>25, 26, 44, 46, 47, 56, 100, 152</sup>. Можно сравнить значения  $U_0$  с энергиями активации теплового распада межатомных связей (энергией сублимации в металлах и энергией термодеструкции в полимерах), также приведенных в табл. I.

Обращает внимание близость значений энергии активации разрушения к энергиям активации разрыва межатомных связей. Это позволяет сделать простой вывод: энергия тепловых флуктуаций тратится на расхождение атомов в нагруженных твердых телах, что и составляет сущность процесса разрушения.

Разрыв межатомных связей, согласно кинетической концепции прочности, осуществляется фактически тепловыми флуктуациями, а не действием напряжений, как это предполагалось ранее. Однако роль механического напряжения чрезвычайно велика и в системе кинетических представлений.

Флуктуации и в отсутствие внешней нагрузки вызывают в различных местах тела разрывы межатомных связей. Но эти разрывы вскоре же ликвидируются за счет рекомбинации разорванных связей. Приложенное к телу растягивающее напряжение не только уменьшает энергию распада связи и этим увеличивает вероятность прихода флуктуации, достаточной для разрыва связи, но также и резко ослабляет возможность рекомбинации, удаляя друг от друга разъединенные атомы.

Следовательно, непосредственным разрушающим фактором являются тепловые флуктуации. Энергия разрушения тела черпается в значительной мере из запаса тепловой энергии тела, а не только из работы внешних сил.



Таблица I

Металл	Энергия активации разрушения $U_0$ , ккал/моль	Теплота сублимации, ккал/моль	Кристалл	Энергия активации разрушения $U_0$ , ккал/моль	Теплота сублимации, ккал/моль
Ниобий . . . . .	150	155—177	Ионные: Фтористый литий (LiF) . . . . . Каменная соль (NaCl) Хлористый калий (KCl) . . . . . Хлористое серебро (AgCl) . . . . . С ковалентными связями: Кремний . . . . . Германий . . . . .	74 66 55 30 113 91	64 58 53 — 111±5 91±3
Ванадий . . . . .	129	123			
Цирконий . . . . .	120	110—145			
Платина . . . . .	120	127			
Титан . . . . .	121	113			
Железо . . . . .	100	97			
Никель . . . . .	87	85—102			
Медь . . . . .	81	80			
Серебро . . . . .	62	68			
Алюминий { (П) . . . . . (М) . . . . .	53 54	} 55 (77)			
Свинец . . . . .	42				
Магний . . . . .	34	35			
Цинк { (П) . . . . . (М) . . . . .	30 35	} 31			
Кадмий . . . . .	28				
			Поликапроамид . . . . .	45	43
			Триацетатцеллюлоза . . . . .	49	45
			Полиэтилен . . . . .	25	20—25
			Нитроцеллюлоза . . . . .	38	38
			Полистирол . . . . .	33	35
			Полиметилметакрилат . . . . .	31	30

П — поликристаллический, М — монокристаллический, без значков — поликристаллический.

(Об относительном вкладе этих факторов можно судить по отношению  $(U_0 - \gamma\sigma)/\gamma\sigma$ .) Внешняя сила играет роль вентили, облегчая и направляя разрушающее действие тепловых флуктуаций.

Заключение о решающей роли тепловых флуктуаций в процессе механического разрушения составляет основное познавательное значение работ по изучению кинетической природы разрушения.

Обсудим теперь кратко физический смысл коэффициента  $\gamma$  в выражении (2).

Опыт показывает разницу в поведении коэффициента  $\gamma$  по сравнению с другими параметрами уравнения (1):  $\tau_0$  и  $U_0$  (см. также (2)). Как уже отмечалось,  $\tau_0$  является практически одинаковым для любых твердых тел и их состояний (что и естественно, так как период собственных тепловых колебаний атомов во всех конденсированных телах, с которым связывается  $\tau_0$ , близок по величине к  $10^{-13}$  сек). Оказалось, что величина  $U_0$  сохраняется постоянной для данного вещества при изменениях его строения под воздействием отжига, механической обработки, легирования облучения и т. д. В отличие от  $\tau_0$  и  $U_0$ , коэффициент  $\gamma$  легко изменяется в зависимости от обработки тела. Это можно видеть по данным рис. 5. Для ряда состояний поликристаллического алюминия (состояния варьировались путем термической и механической обработки, а также легированием) были получены зависимости  $\tau(\sigma, T)$ , по которым находились значения  $U(\sigma) = kT \ln(\tau/\tau_0)$ , приведенные на рис. 5. Все линейные

Таблица II

Вещество	$\tau_0$ , сек	$U_0$ , ккал/моль	$\gamma$		$V_a$ , $10^{-23}$ см <sup>3</sup>	Коэффициент перенапряжения $q = \gamma/V_a$
			$\frac{\text{ккал мм}^2}{\text{моль кг}}$	$10^{-23}$ см <sup>3</sup>		
Цинк . . . . .	$10^{-13}$	30	1,7	120	~ 1,5	80
Серебро . . . . .	$10^{-13}$	62	1,8	126	~ 1,7	74
Платина . . . . .	$10^{-13}$	120	5,0	350	~ 1,5	230
Алюминий:						
отжиг 550° С . . . . .	$10^{-13}$	53	9,4	660	} ~ 1,65	400
» 420° С . . . . .	$10^{-13}$	53	6,1	430		260
» 290° С . . . . .	$10^{-13}$	53	4,6	320		195
прокатан . . . . .	$10^{-13}$	53	2,3	160		97
легирован (2% Mg)	$10^{-13}$	53	1,5	105		64
Поликапроамид (капрон):						
не ориентирован . . . . .	$10^{-13}$	45	1,78	127	} ~ 2,1	60
ориентирован . . . . .	$10^{-13}$	45	0,28	20		9,5
УФ облучение . . . . .	$10^{-13}$	45	0,81	58		28
пластифицирован . . . . .	$10^{-13}$	45	0,43	31		15

зависимости сходятся при экстраполяции в одну точку на оси ординат. Это означает неизменность начальной энергии активации  $U_0$ . Различный же наклон прямых  $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$  и свидетельствует о варьировании коэффициента  $\gamma$ . Численные значения коэффициента  $\gamma$  для приведенных

$$U(\sigma) = kT \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right), \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

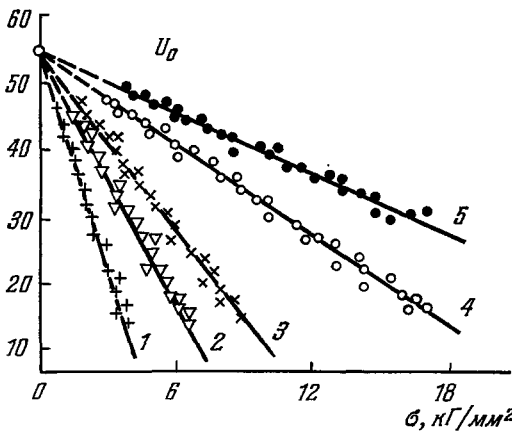


Рис. 5. Зависимость энергии активации разрушения от напряжения для алюминия различного исходного состояния<sup>35</sup>.

1 — отжиг при 550° С; 2 — отжиг при 420° С; 3 — отжиг при 290° С; 4 — прокатан; 5 — легирован (2% Mg).

результатов по алюминию, а также для поликапроамида (капрон) представлены в табл. II<sup>42, 35, 51</sup>. Видно, что энергия активации сохраняется неизменной для различных состояний алюминия и капрона, в то время как коэффициент  $\gamma$  меняется довольно значительно. Выясняя физический смысл коэффициента  $\gamma$ , прежде всего следует отметить, что в выражении  $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$  член  $\gamma\sigma$  отражает ту работу, которую в разрушении тела выполняет внешняя сила (напряжение  $\sigma$ ) (остальную часть работы, т. е.  $U_0 - \gamma\sigma$ , совершают тепловые флуктуации).  $\gamma$  представляет собой произведение активационного объема  $V_a$ , в котором развиваются элементарные акты разрушения, на коэффициент перенапряжения  $q = \sigma_{лок}/\sigma$ , где  $\sigma_{лок}$  — локальное истинное напряжение в месте разрушения, а  $\sigma$  — среднее напряжение. Минимальный активационный объем, соответствующий теоретической прочности и значению  $q = 1$ , должен быть равен примерно объему, приходящемуся в теле на один атом, т. е. примерно  $(2 - 3) \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>. Однако из табл. II видно, что экспериментальные значения  $\gamma$  во много раз превосходят  $10^{-23}$  см<sup>3</sup> и сильно варьируют от материала к материалу и для данного материала в разных его состояниях. Предполагая, что во всех случаях величина  $V_a$

остаётся примерно постоянной, а коэффициент перенапряжения  $q$  меняется, можно вычислить коэффициенты перенапряжения  $q$ , которые и приведены в той же табл. II.

Итак, на основании изучения долговечности тел и её зависимости от напряжения и температуры можно прийти к такой общей картине. Приложение к телу внешней нагрузки вызывает напряжение межатомных связей. При этом за счёт гетерогенности строения реальных тел на уровне надатомных размеров внешняя нагрузка распределяется неравномерно по связям и возникают локальные перенапряжения. В этих местах энергия активации межатомных связей понижается особенно сильно. Именно в этих местах наиболее интенсивно идут процессы термофлуктуационного разрыва напряженных связей. Здесь формируются очаги разрушения, развитие которых и заканчивается распадом тела на части.

## 2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ТЕЛ ПРЯМЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Изложенные выше экспериментальные данные были получены в опытах феноменологического типа, когда изучалась взаимосвязь внешних макроскопических характеристик: долговечности, напряжения, температуры. Эти эксперименты в общем достаточно просты и легко осуществяются на твердых телах самых разных типов. В отличие от опытов феноменологического типа, изучение разрушения тел на атомно-молекулярном уровне прямыми физическими методами начато сравнительно недавно.

В настоящее время для изучения разрушения тел используются инфракрасная спектроскопия (ИКС), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), масс-спектрометрия (МС), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), рентгеновская дифракция в малых (РДМ) и больших (РДБ) углах, дифракция видимого света (ДС), электронная микроскопия (ЭМ), хроматография, оптическая и электронномикроскопическая ффрактография, фотолиз и др.

Применение указанных методов создает большие возможности для получения прямой и детальной информации о подготовке и развитии разрушения, но при этом требуется, однако, иметь в виду следующее обстоятельство. По сравнению с феноменологическими исследованиями использование прямых методов отличается значительно большей избирательностью. Какое-либо вещество, удобное для изучения одним прямым методом, может оказаться малоподходящим для исследования другими методами. Поэтому вопрос об удачном выборе объектов для комплексного изучения разрушения прямыми методами играет очень важную роль.

Естественно было начинать такое изучение с наиболее простых случаев. Их представляли бы тела с «одномерным» молекулярным строением, когда основные межатомные связи располагались бы вдоль одного направления в теле и растягивающая сила, действующая вдоль этого направления, напрягала бы эти связи и «подготавливала» бы их к термофлуктуационному распаду. Оказалось, что существует такой тип тел, который полностью отвечает указанным требованиям. Речь идет о линейных полимерах в одноосноориентированном состоянии. Для таких тел одноосное растяжение вдоль оси их ориентации и является наиболее простым и удобным случаем нагружения \*). В подобных полимерных

---

\*) Отметим, что высокоориентированные полимеры относятся к наиболее прочным твердым телам, поскольку разрывное напряжение для них может достигать значений в сотни  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ .

телах ориентированные «одномерные» цепные молекулы с внутренними ковалентными межатомными связями и слабыми межмолекулярными связями обеспечили эффективное применение прямых методов. Особенно успешным это оказывается для образцов, находящихся непосредственно в нагруженном состоянии.

Поэтому к настоящему времени из всех твердых тел наиболее детально развитие разрушения изучено прямыми методами именно в полимерах (линейных ориентированных).

2.1. Изучение разрывов межатомных связей. Согласно кинетическим представлениям, изложенным выше, процесс

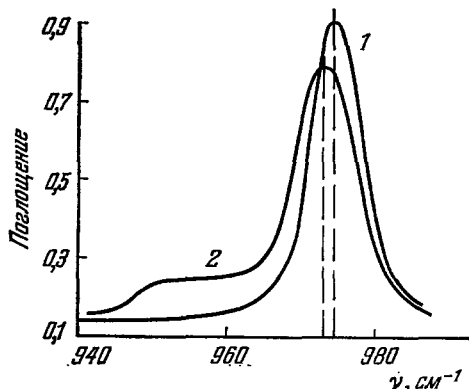


Рис. 6. Изменения в положении и форме полосы поглощения в инфракрасном спектре, вызываемые действием растягивающей нагрузки на образец <sup>62</sup>.

Данная полоса связана со скелетными колебаниями в полимерной молекуле. Полипропилен ориентированный. Измерения при температуре минус 150° С. 1 — до нагружения ( $\sigma = 0$ ); 2 — под нагрузкой ( $\sigma = 80$  кг/мм<sup>2</sup>). После снятия нагрузки восстанавливается кривая 1.

растворения тел на уровне элементарных актов может быть разделен на три стадии: а) силовое возмущение межатомных связей в нагруженном теле, обеспечивающее уменьшение энергетического барьера  $U_0$ ; б) разрыв напряженных связей термическими флуктуациями; в) стабилизация и накопление разорванных связей.

а) *Перенапряженные связи в нагруженных полимерах.* Силовое возмущение межатомных связей механической нагрузкой должно проявляться в изменении спектра поглощения в ИК области, где лежат частоты колебаний связей. Для обнаружения этого явления были взяты ориентированные полимеры: поликапроамид (капрон) — ПКА, полипропилен — ПП, полиэтилентерефталат — ПЭТФ, обладающие высокой прочностью (до  $\sim 100$  кг/мм<sup>2</sup>), что позволяло прикладывать к ним значительные растягивающие нагрузки для более надежного выявления эффекта. Оказалось, что для полос поглощения, связанных со скелетными колебаниями в цепных молекулах, действительно наблюдаются изменения под нагрузкой (рис. 6) <sup>61-64</sup>. Видно, что симметричный до нагружения контур полосы поглощения под действием нагрузки смещается в сторону низких частот и деформируется, размываясь в ту же сторону. Чем больше нагрузка, тем подобные изменения сильнее. Разгрузка полимера приводит к восстановлению исходного вида полосы поглощения.

Интерпретация наблюдаемого эффекта следующая <sup>62, 64-66</sup>. Растяжение межатомных связей вызывает уменьшение энергии связи и, как следствие этого, уменьшение частоты колебания связей. Поэтому наблюдаемый общий сдвиг поглощения в сторону меньших частот качественно свидетельствует о напряжении связей. Особо же интересны количественные данные об изменениях в ИК спектре под нагрузкой.

Из рис. 6 видно, что большая часть связей (80—90%) нагружается сравнительно слабо, о чем свидетельствует небольшое смещение пика. А малая часть связей нагружается значительно сильнее, что и проявляется в размытии низкочастотного края полосы. (Структурные причины такой резкой неравномерности в распределении напряжений на связях будут названы ниже.)

По рис. 6 можно произвести оценку максимальных перенапряжений. Это будет приблизительно отношение частот края размытия к смещению.

пика в деформированной полосе. Получаемые отношения достигают значений порядка десятков и хорошо коррелируют со значениями перенапряжений, вычисленными из коэффициентов  $\gamma$  в уравнении долговечности (см. табл. II).

По виду деформированной полосы поглощения можно также установить приближенный вид функции распределения связей по коэффициенту перегрузки. Такая функция показана схематически на рис. 7.

Основным результатом данных исследований следует считать прямое установление того факта, что в нагруженном теле (полимере) имеются межатомные связи с большими перегрузками относительно среднего напряжения. Такие связи составляют небольшую долю от общего числа связей в теле (несколько процентов — см. рис. 7), но их наличие играет решающую роль в разрушении тела, так как именно эти связи будут в первую очередь разорваны тепловыми флуктуациями, что и приведет к появлению зародышей разрушения.

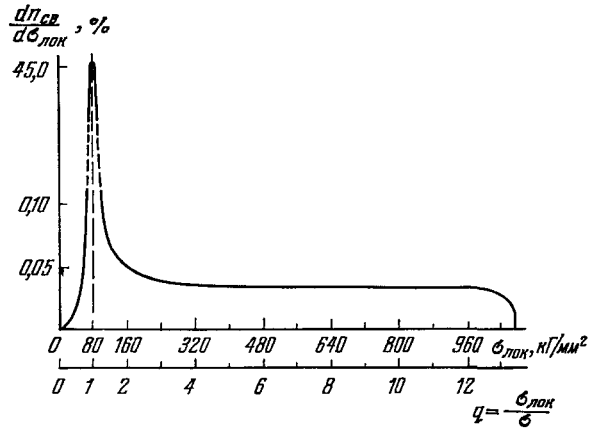


Рис. 7. Распределение межатомных связей в нагруженном полимере по напряжениям <sup>63</sup>.

Оценено по данным рис. 6

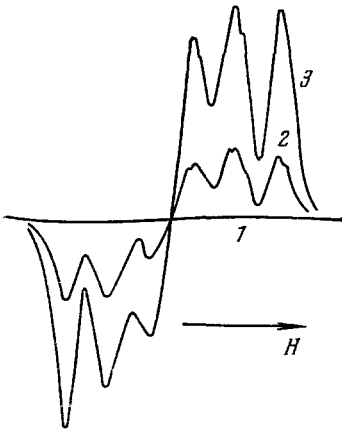


Рис. 8. Изменения в спектре электронного парамагнитного резонанса, вызываемые действием нагрузки на образец <sup>69, 67</sup>. Капрон (ориентированное волокно). Температура 20° С 1 —  $\sigma = 0$ ; 2 —  $\sigma = 68$  кг/мм<sup>2</sup>, 3 —  $\sigma = 75$  кг/мм<sup>2</sup>.

б) Распад перенапряженных связей. Этот процесс изучался методами ЭПР, ИКС и МС главным образом на ориентированных полимерах. Первичным следствием разрыва химической связи является возникновение ненасыщенных валентностей — свободных радикалов. Наличие в свободном радикале неспаренного электрона позволяет применять метод ЭПР для его обнаружения, а следовательно, и для изучения разрыва молекул.

Ориентированные полимеры: ПКА, ПЭТФ, полиэтилен (ПЭ) и волокна натурального шелка — нагружались (растягивались) непосредственно в ЭПР-спектрометре. Было обнаружено появление ЭПР-сигнала, свидетельствующего о возникновении в нагруженном полимере свободных радикалов. Примеры подобных результатов представлены на рис. 8 <sup>67-71</sup>. Эти данные показали, что в нагруженных полимерах задолго до разрушения образцов происходят разрывы химических связей.

Анализ формы спектров ЭПР позволял определять строение свободных радикалов и проследживать свободнорадикальные реакции. По интенсивности же сигналов изучалась кинетика накопления радикалов в зависимости от напряжения, температуры и времени. Была выявлена высокая химическая активность свободных радикалов, образующихся при нагружении полимеров. Это приводило к тому, что при комнатной температуре

регистрировались, как правило, вторичные радикалы (им и отвечают спектры на рис. 8), а для обнаружения первичных радикалов в месте разрыва молекулы требовалось ставить специальные опыты при низких температурах <sup>72-77</sup>.

Эти опыты позволили установить конкретные места разрыва цепных молекул различного строения <sup>76-82</sup> (например, для ПКА: С — С-связь в β-положении к амидной группе <sup>76</sup>).

Первичные концевые радикалы «атакуют» соседние молекулы, отрывая атомы водорода и переходя в срединные радикалы. Они могут присоединяться по двойным связям, реагировать с кислородом и т. д.

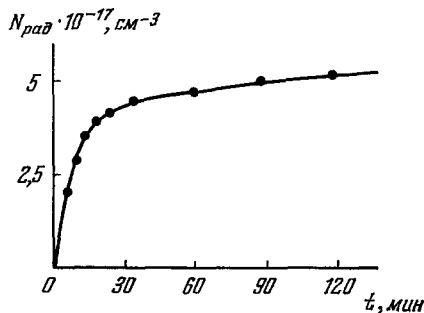


Рис. 9. Нарастание концентрации свободных радикалов со временем в нагруженном образце <sup>69, 87</sup>. Капрон ориентированный,  $\sigma = 71 \text{ кг/мм}^2$ . Температура  $20^\circ \text{C}$ .

В целом свободные радикалы иницируют различные химические процессы, которые могут носить цепной характер («эстафетная» передача радикала) <sup>82-85</sup>, что ведет к ускорению разрушения полимера. Важно отметить здесь, что эти цепные реакции по свободным радикалам не являются разветвленными, так что из-за цепных реакций общее число свободных радикалов в полимере не возрастает <sup>86</sup>. Было найдено, что концентрация вторичных радикалов может не сильно отличаться от концентрации первичных <sup>76</sup>. Это позволило на основе изучения кинетики регистрируемых

вторичных радикалов (по данным типа рис. 8) делать заключения о кинетике первичных разрывов молекул. На рис. 8 величина пика пропорциональна числу свободных радикалов, что и дает возможность по интенсивности спектра ЭПР следить за изменением концентрации радикалов при варьировании условий нагружения. Рис. 9 демонстрирует изменение концентрации разорванных связей в нагруженном полимере со временем <sup>87</sup> (рекомбинацией образующихся радикалов здесь можно пренебречь). Количественный анализ результатов по кинетике накопления разрывов связей будет приведен ниже.

\* \*

Развитие вторичных свободнорадикальных реакций, завершающихся образованием химически стабильных групп в местах разрывов молекул, делает целесообразным использовать совместно с методом ЭПР и другие методы, позволяющие получать сведения о деструктивных процессах. Одним из весьма эффективных методов здесь снова оказался метод ИКС. Появляющиеся после радикальных реакций различные химические группы на концах обрыва молекул обладают характерными, специфическими полосами поглощения в ИК спектре, что и обеспечивает возможность их избирательной регистрации методом ИКС. Тем самым можно определять химический состав и концентрацию новых концевых групп, а следовательно, находить и общее число разрывов молекул в полимерах. Подобные опыты проводились на ориентированных ПЭ, ПП, ПКА, поливинилолом спирте — ПВС, полиоксиметилена — ПОМ <sup>88-90</sup>.

На рис. 10 приведены примеры изменения в некоторых полосах поглощения ИК спектра ориентированного ПЭ после его растяжения при комнатной температуре. Возрастание поглощения свидетельствует об увеличении концентрации концевых групп, обозначенных на рис. 10. Разумеется, и этот метод позволяет вести изучение кинетики накопления разрывов.

Таким образом, метод ИКС, взятый сам по себе, дает ценную информацию о ходе процесса разрыва цепных молекул в нагруженных полимерах.

Особенно же интересным оказывается совместное изучение методами ЭПР и ИКС одних и тех же полимерных образцов, подвергавшихся нагружению, что позволяет более полно выяснить картину молекулярных процессов, инициированных первичным распадом связей.

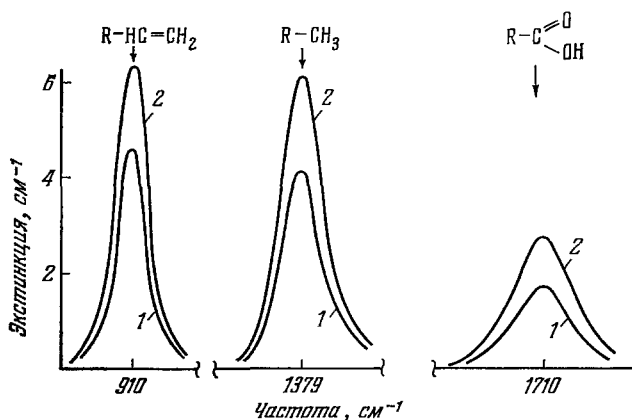


Рис. 10. Изменение в инфракрасном спектре поглощения в результате действия растягивающей нагрузки<sup>89, 92</sup>. Полиэтилен ориентированный. 1 — до нагружения; 2 — после действия нагрузки в 45 кг/мм<sup>2</sup>.

Пример данного сопоставления общей концентрации свободных радикалов ( $N_{\text{рад}}$ ) и стабильных концевых групп ( $N_{\text{гр}}$ ), образовавшихся в результате действия нагрузки, приведен в табл. III<sup>91, 92</sup>.

Таблица III

Концентрация в полимере после его нагружения, см <sup>-3</sup>						Поперечный размер субмикротрещин (РДМ)
свободных радикалов (ЭПР)	новых концевых групп (ИКС)	субмикроскопических трещин (РДМ)				
$N_{\text{рад}}$	$N_{\text{гр}}$	$N_{\text{тр}}$	$\frac{N_{\text{гр}}}{N_{\text{рад}}}$	$\frac{1/2 N_{\text{гр}}}{N_{\text{тр}}}$	$\frac{S_{\text{тр}}}{S_{\text{мол}}}$	$D_{\text{тр}}, \text{Å}$
$5 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{15}$	$\sim 1,6 \cdot 10^3$	$0,7 \cdot 10^3$	$\sim 10^3$	150
Для полиэтилена $S_{\text{мол}} \approx 18 \text{ Å}^2$ .						

Главным результатом сравнения  $N_{\text{рад}}$  и  $N_{\text{гр}}$  является, как видно из табл. III, достигающая нескольких порядков разница между  $N_{\text{рад}}$  и  $N_{\text{гр}}$ :  $N_{\text{гр}}$  на 2—3 порядка выше  $N_{\text{рад}}$  \*). Это означает, что каждый первичный разрыв (поскольку, как уже отмечалось, число зарегистрированных

\*) Данные о значениях  $N_{\text{гр}}$  подтверждаются результатами измерения молекулярного веса ориентированных полимеров до и после их нагружения. По наблюдающемуся падению молекулярного веса оценено число разрывов молекул, которое оказалось в хорошем согласии с данными ИКС<sup>93</sup>.

вторичных свободных радикалов не сильно отличается от числа первичных разрывов молекул) влечет за собой значительное количество последующих разрывов макромолекул. Таким образом, распад молекул в напряженном полимере может являться цепной реакцией с весьма значительной длиной этой реакции (от десятков<sup>83</sup> до сотен актов распада<sup>91, 92</sup>).

\* \*

Наконец, сведения о разрывах химических связей могут быть получены и методом МС путем изучения летучих продуктов, образующихся в ряде случаев при реакциях радикалов. Способность некоторых полимеров (таких, как полиметилметакрилат — ПММА, полистирол — ПС)

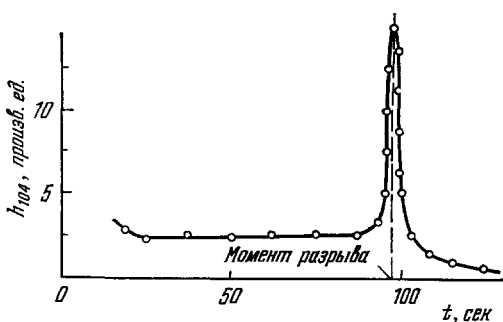


Рис. 11. Выход летучих продуктов во времени из нагруженного образца полистирола.

Напряжение 2,5 кг/мм<sup>2</sup>, температура 20° С.  $h_{104}$  — пик в масс-спектре с молекулярным весом 104. Интенсивность пика пропорциональна скорости выхода «молекулярных осколков» данной массы.

сопровождать акт первичного разрыва молекул образованием большого количества (десятки) «мелких осколков» за счет свободнорадикальных реакций вдоль оси молекулы и ее частичной деполимеризации создает своеобразный «усилитель» актов первичного разрыва (на один акт разрыва — десятки молекулярных частиц, регистрируемых в масс-спектрометре!) и обеспечивает очень высокую чувствительность метода МС в этих случаях\*). Состав летучих продуктов позволяет судить о ходе реакции, а по скорости выделения летучих продуктов мож-

но получить сведения о кинетике накопления первичных разрывов молекул, поскольку энергия активации первичных разрывов значительно выше, чем последующих реакций<sup>83</sup>.

Опыты, в которых полимерные образцы — ПММА, ПС и др. — нагружались в вакуумной камере масс-спектрометра, показали, что при растяжении образцов действительно выделяются летучие продукты и это явление начинается практически с момента приложения нагрузки (рис. 11)<sup>94-100</sup>. Скорость образования летучих продуктов увеличивается с ростом приложенного напряжения<sup>96, 98, 100</sup>.

\* \*

Итак, три независимых метода: ЭПР, ИКС, МС — позволили зарегистрировать появление в нагруженных полимерах разрывов цепных молекул. Все эти методы позволяли следить за постепенным разрушением полимерных материалов по накоплению разрывов молекул. Следовательно, подтверждено заключение, сделанное на основе наблюдения временной зависимости прочности, о том, что разрушение есть процесс, а не критический акт.

Однако для подтверждения кинетических представлений о разрушении требовалось выявить еще и термофлуктуационную природу этого

\*) В таких же полимерах, как ПКА, ПЭ и т. п., один «молекулярный осколок» приходится лишь на несколько десятков актов разрыва молекул.



процесса, т. е. показать, что акты разрыва напряженных межатомных связей осуществляются тепловыми флуктуациями. Это также удалось сделать методами МС и ЭПР.

С помощью метода МС были сопоставлены масс-спектры продуктов термодеструкции (при нагреве полимера до высоких температур) и механодеструкции — распада молекул в нагруженном полимере при умеренных (например, комнатной) температурах. Отметим, что термодеструкция является заведомо термофлуктуационным процессом. Опыт показал, что для тех полимеров, термодеструкция которых начинается с флуктуационного распада скелетных связей в макромолекуле, состав летучих продуктов термо- и механодеструкции совпадает (рис. 12) <sup>97, 100, 101</sup>, что позволяет заключить об идентичности атомно-молекулярных процессов. Следовательно, механическое разрушение полимеров можно рассматривать как термическую деструкцию, активированную напряжением, а акты распада молекул в нагруженных полимерах есть основание считать термофлуктуационными.

Это заключение подтверждается и сравнением энергий активации термодеструкции (измеренных методом МС) и процесса механического разрушения полимеров. Оказалось, что энергия активации разрушения  $U_0$  удовлетворительно согласуется с энергией активации термодеструкции на ее начальной стадии (см. табл. I) <sup>100, 102, 103</sup>.

Был использован и иной способ подтверждения термофлуктуационной природы распада напряженных связей, основанный на изучении кинетики накопления разрывов молекул (методами ЭПР и МС) при изменении условий нагружения полимеров: температуры  $T$  и напряжения  $\sigma$ . Анализ зависимостей скорости накопления разрывов от  $T$  и  $\sigma$  и позволял судить о механизме разрывов. Если эти зависимости оказывались экспоненциальными, то это и было свидетельством термофлуктуационного механизма разрыва. Если же и параметры этих зависимостей оказывались близкими соответствующим параметрам экспоненциального уравнения долговечности ( $U_0$  и  $\gamma$ ), то устанавливалась определяющая роль разрывов молекул в процессе разрушения полимера.

При использовании такого приема следует учитывать несколько обстоятельств. Прежде всего, опыты должны проводиться в условиях, когда процессом рекомбинации радикалов можно было бы пренебречь. Необходимо также иметь в виду, что полимерный образец представляет собой систему различных напряженных связей, благодаря чему кинетика интегрального накопления разрывов приобретает сложный характер. И наконец, зависимости скорости распада связей могут легко быть искажены убылью перенапряженных связей по мере их разрушения. Особенно явно отмеченные осложнения проявляются при испытаниях в режиме постоянной скорости нагружения, когда проходит широкий интервал нагрузок. Силовые зависимости скорости накопления радикалов,

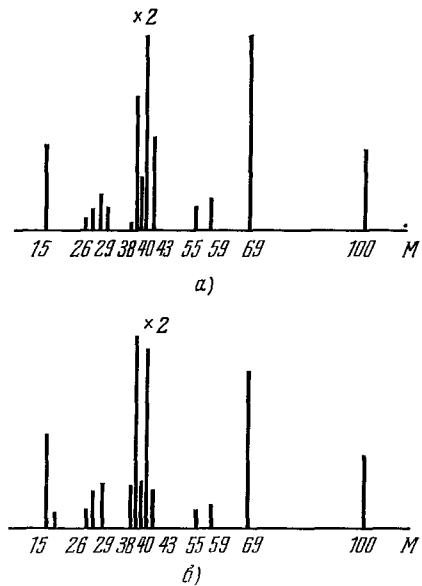


Рис. 12. Масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся из полиметилметакрилата <sup>97</sup>.

а) «Механодеструкция» (к образцу приложена постоянная нагрузка) при 20° С;  
б) термодеструкция (в отсутствие нагрузки) при 250° С.

регистрировавшихся в этих условиях, дают экспоненты с малыми показателями <sup>67, 104, 105</sup> и даже неэкспоненциальные зависимости <sup>106 \*</sup>).

Поэтому для корректного изучения силовой зависимости скорости распада связей опыты проводились в узком интервале напряжений, причем каждый образец испытывался в условиях действия некоторой постоянной нагрузки. Образцы брались в виде пучков из тонких волокон, благодаря чему уменьшалась локальность макроскопического разрушения. Кривые накопления радикалов оказались здесь качественно сходными с кривыми ползучести. На волокнах из ПКА, содержащего стабилизатор, и нитях шелка было показано, что скорость образования радикалов на стационарной (или квазистационарной) стадии ползучести <sup>68, 69</sup>, а также средняя скорость накопления радикалов за весь период испытания <sup>71, 109</sup> экспоненциально зависят от напряжения (рис. 13). Показатели экспонент в этих случаях оказываются близкими к соответствующим значениям (т. е.  $\gamma\sigma/kT$ ) в уравнении для долговечности.

Рис. 13. Зависимость средней скорости накопления свободных радикалов от напряжения<sup>71</sup>. Капрон ориентированный. Температура 20° С.

Важно отметить, что, кроме силовой, изучалась и температурная зависимость скорости накопления радикалов <sup>68, 69</sup>. Эти результаты приведены на рис. 14, где скорости накопления радикалов сопоставлены с долговечностью. Получение линейной зависимости, график которой имеет единичный наклон к осям координат, свидетельствует об одинаковом виде функциональной зависимости  $dN_{\text{рад}}/dt$  и  $t$

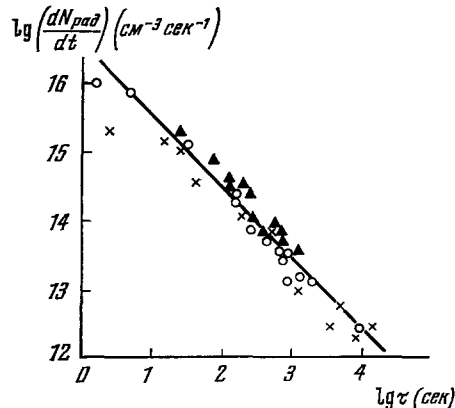


Рис. 14. Связь долговечности образцов со скоростью накопления свободных радикалов на стационарной стадии в ориентированном капроне <sup>69</sup>.  
× — (−50° С); ○ — (20° С); ▲ — (50° С).

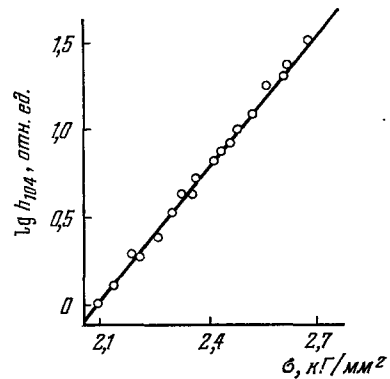


Рис. 15. Зависимость скорости выхода летучих продуктов от напряжения на образце с трещиной <sup>98</sup>. Полистирол. Температура 20° С.

от  $T$  и  $\sigma$  о совпадении параметров этой зависимости, т. е. энергий активации обоих процессов.

\*) По форме этих зависимостей можно найти приближенный вид распределения напряжений по разрываемым связям <sup>104, 106</sup>. В работах <sup>107, 108</sup> данные о накоплении радикалов были представлены в функции не напряжения, а деформации образцов и авторы пытались их связывать с разнородностью «несущих» молекул.

Методом МС, благодаря его очень высокой чувствительности, удалось проследить за выделением летучих продуктов из вершины одной растущей трещины разрушения. И здесь также выявилась экспоненциальная зависимость скорости этого процесса от напряжения (рис. 15)<sup>98</sup>. Показатель экспоненты в этом случае также оказался равным показателю экспоненты в уравнении для долговечности.

\* \* \*

Изложенные результаты изучения кинетики накопления разрывов являются подтверждением термофлуктуационной природы распада напряженных молекул, поскольку именно для термофлуктуационных актов, где сила снижает энергию активации, экспоненциальная зависимость скорости процесса от силы (напряжения) необходима. (Чисто механическим же процессам такая зависимость не присуща.)

Имеющиеся пока еще в небольшом количестве данные о температурной зависимости хода молекулярных разрывов также подтверждают термофлуктуационную природу актов распада молекул и, позволяя оценить энергию активации элементарных актов разрушения полимеров, дают возможность связать разрушение на макроскопическом уровне с атомно-молекулярным механизмом этого процесса.

2.2. Локализация процесса разрушения. Кинетика роста трещин. Проведенное выше рассмотрение хода разрушения на молекулярном уровне использовало лишь общее представление о наличии в нагруженном теле мест концентрации напряжений без конкретных указаний на их природу. И сам ход разрушения тела рассматривался в виде накопления одиночных разрывов межатомных связей без учета группирования их друг около друга и локализации разрушения путем образования различных трещин, полостей и т. п.

В этом разделе мы последовательно рассмотрим:

- а) выявление в телах областей с концентрацией напряжений, обусловленной структурой тел;
- б) возникновение в нагруженном теле мельчайших, зародышевых субмикроскопических трещин;
- в) переход к более крупным микро-, а затем и макротрещинам с установлением закономерности их роста и связи с долговечностью тела.

а) *Структурные концентраторы напряжений.* Структурная неоднородность большинства реальных тел (в металлах — блоки мозаики, фрагменты, зерна; в полимерах — кристаллиты, фибриллы, сферолиты и т. д.) и их дефектность (различные исходные трещины, включения, следы предыдущих воздействий, дефекты кристаллической решетки: точечные, линейные, поверхностные и т. д.) в принципе легко объясняют причины неравномерности распределения нагрузок по объему тел. Работ, где преследуется цель установления связей между особенностями строения тел и их механическими свойствами, ведется много. Наиболее полно к настоящему времени этот вопрос решен, по нашему мнению, также для ориентированных аморфно-кристаллических полимеров. Это обусловлено тем, что уже отмечавшееся выше одномерное строение таких объектов (причем не только на молекулярном, но и на надмолекулярном уровне (см. ниже)) обеспечило эффективное применение прямых структурных методов: рентгеновской дифракции в больших и малых углах, ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, которыми можно было вести изучение тел, находящихся непосредственно в нагруженном состоянии, а также электронной микроскопии.

Пример характерного фибриллярного строения подобных полимеров показан на электронномикроскопическом снимке (рис. 16) <sup>110</sup>. Методом

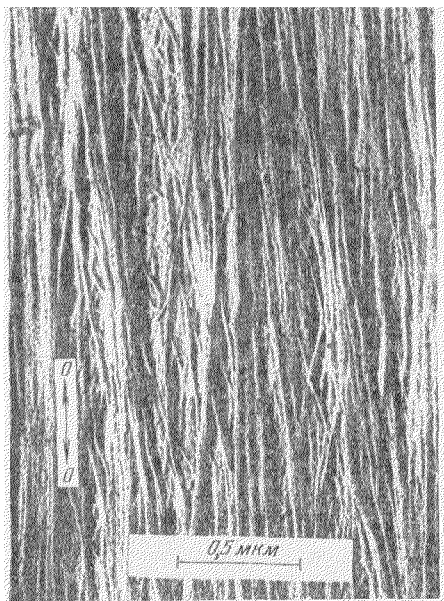


Рис. 16. Фибриллярное строение ориентированного аморфно-кристаллического полимера <sup>110</sup>.

Электронномикроскопическая фотография. Реплика с поверхности ориентированного полиэтилена.  $\theta\theta$  — ось ориентации образца.

РДМ установлено, что весьма часто фибриллы обладают продольной периодической гетерогенностью за счет чередования кристаллитов и аморфных прослоек (схема на рис. 17) <sup>111</sup>. Подобное одномерное строение надмолекулярного уровня и оказалось очень удобным для выявления структурно-механических корреляций. Метод РДБ показал, что под нагрузкой (растяжение полимера вдоль оси ориентации) кристаллиты меняются мало и молекулы в них напрягаются сравнительно слабо — в меру среднего напряжения, действующего на полимерный образец <sup>112-116</sup>. В это же время, как следует из применения метода РДМ, межкристаллитные аморфные прослойки растягиваются сильно (см. рис. 17) <sup>114,115, 117-120</sup>. Растяжение аморфных прослоек связано с распрямлением и натяжением «проходных» полимерных молекул. Это хорошо подтверждается методом ЯМР, где наблюдается падение под нагрузкой узкой компоненты спектра, связанной с подвижностью в неупорядоченных, аморфных областях полимера (рис. 18) <sup>121-125</sup>.

Неупорядоченность в аморфных прослойках естественно приводит к перенапряжениям на некоторых «проходных» молекулах.

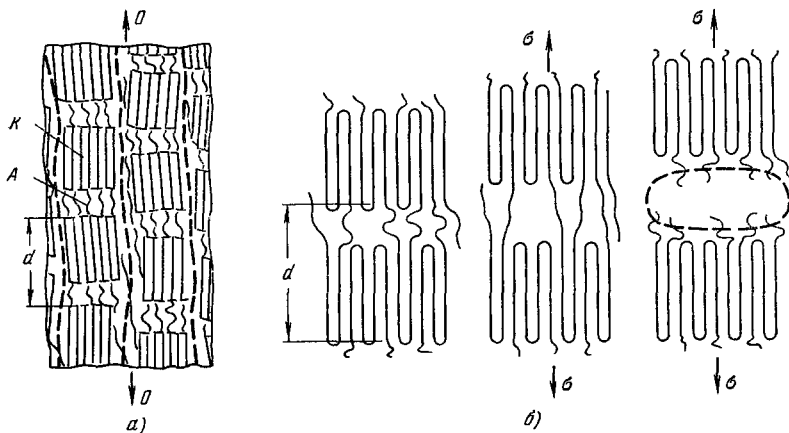


Рис. 17. Схема строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера <sup>111,114,137</sup>. а) Внутреннее аморфно-кристаллическое строение фибрилл,  $\theta-\theta$  — ось ориентации образца. Штриховые линии — приблизительные границы между фибриллами. К — кристаллит. А — аморфно-подобная область (прослойка);  $d$  — большой период. б) Поведение аморфно-кристаллического элемента строения фибриллы при действии растягивающей нагрузки. Образование зародышевой субмикроскопической трещины.  $\sigma-\sigma$  — ось действия нагрузки.

Неравномерность распределения напряжения в нагруженном полимере уже отмечалась выше при прямом изучении напряжений на

межатомных связях методом ИКС (см. рис. 6 и 7) <sup>63, 64</sup>. Теперь можно заключить, что эта неравномерность хорошо согласуется с аморфно-кристаллической гетерогенностью полимера: слабо нагруженные кристаллиты и сильно напряженные молекулы в аморфных областях.

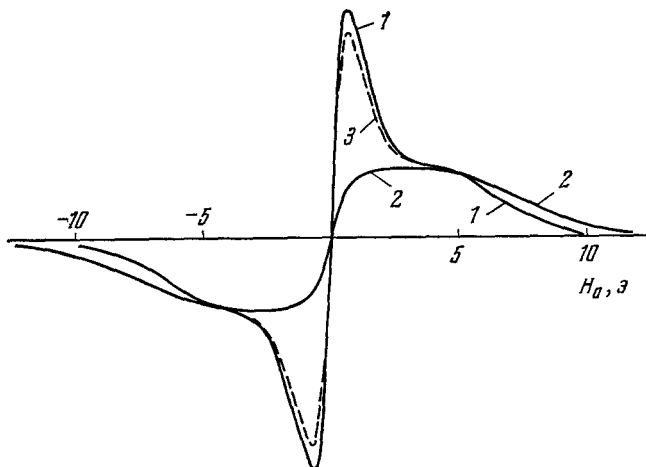


Рис. 18. Изменение в спектре ядерного магнитного резонанса, вызываемое действием нагрузки на образец <sup>121</sup>.

Капрон ориентированный. Температура 130° С 1 — до нагружения ( $\sigma = 0$ ); 2 — под нагрузкой ( $\sigma = 36$  кг/мм<sup>2</sup>); 3 — после снятия нагрузки.

Все сказанное приводит к выводу о том, что ход разрушения полимера должен определяться строением и свойствами именно аморфных областей. Действительно, метод поляризационной ИКС, дающий возможность селективного определения степени молекулярной ориентации в кристаллических и аморфных областях полимера <sup>126</sup>, устанавливает корреляцию разрывной прочности именно с ориентацией макромолекул в аморфных участках (рис. 19) <sup>127</sup>.

Можно считать поэтому, что именно в аморфных прослойках полимера наиболее часто идут разрывы молекул и там следует ожидать появления зародышевых трещин.

б) *Возникновение субмикроскопических разрывов сплошности.* Эти исследования проводились методами РДМ и рассеяния видимого света (РС). Оба метода позволяют регистрировать неоднородности в телах, в том числе и трещины с размерами от  $\sim 10$  Å до  $\sim 10^3$ — $10^4$  Å, определять их размеры, форму, ориентацию, концентрацию.

Как оказалось, в полимерах под нагрузкой может резко возрасти интенсивность рассеяния рентгеновских лучей (рис. 20) и света <sup>128-133</sup>. Это рассеяние обусловлено появлением мельчайших трещин, которые имеют дископодобную форму и расположены перпендикулярно оси нагружения

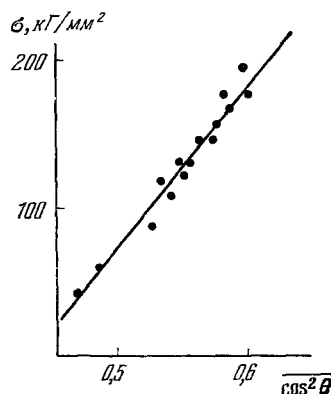


Рис. 19. Связь разрывной прочности с ориентацией (полимерных молекул в аморфных областях капрона) <sup>127</sup>.

Измерения прочности производились при температуре  $-196^\circ$  С.

(рис. 24). Типичные размеры трещин: десятки  $\text{Å}$  в продольном и сотни  $\text{Å}$  в поперечном направлении. Концентрации могут достигать значений  $10^{12} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Данные трещины возникают именно под нагрузкой (т. е. до приложения нагрузки их практически не было) и необратимо (снятие нагрузки не приводит к «залечиванию» трещин)<sup>87, 134</sup>.

Для ориентированных аморфно-кристаллических полимеров установлено, что поперечные размеры трещин совпадают с поперечными размерами фибрилл (т. е. аморфных прослоек)<sup>135-136</sup>. Следовательно, зародышевые субмикроскопические трещины действительно возникают в тех

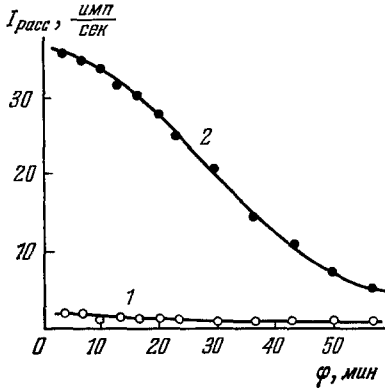


Рис. 20. Изменение рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, вызываемое действием на образец растягивающей нагрузки<sup>128</sup>.

Капрон ориентированный. Температура  $20^\circ \text{C}$ . Излучение с длиной волны  $1,54 \text{ Å}$ . 1 — до нагружения ( $\sigma = 0$ ); 2 — под нагрузкой ( $\sigma = 12 \text{ кг/мм}^2$ ); после снятия нагрузки восстанавливается рассеяние, близкое к исходному.

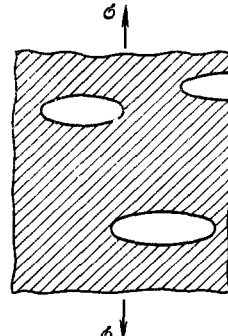


Рис. 21. Схема субмикроскопических трещин, появляющихся в полимерах под нагрузкой<sup>129</sup>.

$\sigma - \sigma$  — ось действия растягивающей нагрузки.

областях полимера, где велики перенапряжения, — в аморфных межкристаллитных прослойках, т. е. в результате нагружения отдельные наиболее «слабые» прослойки лопаются, образуя трещины (схема на рис. 17)<sup>119, 137</sup>. Дальнейшие данные были получены при изучении кинетики накопления субмикротрещин в полимере: со временем  $t$  под постоянной нагрузкой, при разных напряжениях  $\sigma$  и температурах  $T$ . Было обнаружено, что трещины сразу образуются практически с постоянными размерами, а при вариации  $t$ ,  $\sigma$  или  $T$  меняется лишь их концентрация  $N_{\text{тр}}$ . При этом для  $\sigma = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  функция  $N_{\text{тр}}$  имеет затухающий характер (рис. 22)<sup>129, 130, 87</sup>, что совпадает по виду зависимости с нарастанием  $N_{\text{рад}}$  (см. рис. 9). Изучение  $N_{\text{тр}}(t)$  при вариации  $\sigma$  и  $T$  дало результаты типа рис. 23<sup>138</sup>, что позволило установить кинетическую, термофлуктуационную природу возникновения субмикротрещин  $(dN_{\text{тр}}/dt) = (N_{\text{пр}}/\tau_0) \exp[-(U'_0 - \gamma'\sigma)/kT]$ , где  $N_{\text{пр}}$  — концентрация аморфных прослоек в полимере; остальные величины имеют тот же смысл, что и раньше) и оценить энергию активации этого процесса. Выяснилось, что  $U'_0$  и  $\gamma'$  для процесса образования трещин близки к этим же характеристикам, определенным из опытов на долговечности. Таким образом, образование субмикротрещин связано с разрывом полимерных молекул, об этом же говорит и более быстрое «высыпание» трещин при втором нагружении по сравнению с первым<sup>137, 87, 134</sup>.

Особо же интересным оказалось сопоставление  $N_{\text{тр}}$  с  $N_{\text{рад}}$  (метод ЭПР) и  $N_{\text{гр}}$  (метод ИКС) для предразрывного состояния одних и тех же полимеров<sup>92</sup>. Результаты такого сопоставления приведены в табл. III.

Видно, что  $^{1/2}N_{гр}/N_{тр}$  (число разрывов молекул на одну трещину)  $\sim 10^2-10^3$  и эта величина близка к  $S_{тр}/S_{мол}$  ( $S_{тр}$  — площадь поперечного сечения трещины,  $S_{мол}$  — поперечного сечения полимерной молекулы) — числу полимерных молекул, пересекающих сечение фибриллы (так как  $S_{тр} \approx \approx S_{фибр}$ ). Это хорошо подтверждает заключение о том, что трещина образуется за счет разрывов молекул.

Видно далее, что  $N_{тр} \approx N_{рад}/2$  (и также  $^{1/2}N_{гр}/N_{тр} \approx N_{гр}/N_{рад}$ ). Следовательно, отмеченный выше цепной характер распада молекул

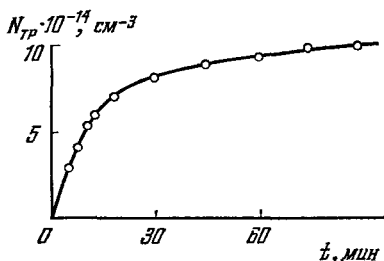


Рис. 22. Нарастание концентрации субмикроскопических трещин со временем в нагруженном образце<sup>87</sup>.

Капрон ориентированный.  $\sigma = 23 \text{ кг/мм}^2$ ; температура  $20^\circ \text{C}$ . Средние размеры трещин: вдоль оси действия нагрузки (совпадающей с осью ориентации полимера) —  $110 \text{ \AA}$ ; в поперечном направлении —  $280 \text{ \AA}$ .

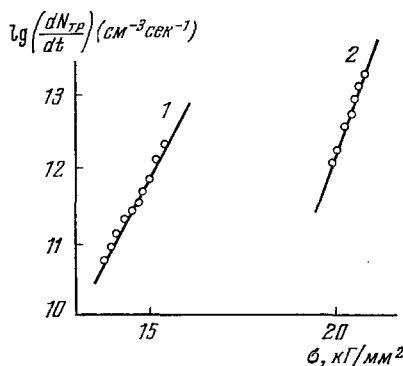


Рис. 23. Зависимость скорости накопления субмикроскопических трещин от напряжения (начальная стадия деформирования образца)<sup>138</sup>.

Капрон ориентированный. 1 — ( $25^\circ \text{C}$ ); 2 — ( $-50^\circ \text{C}$ ).

«работает», очевидно, таким образом, что появившийся первым в прослойке свободный радикал может обеспечить за счет цепного механизма быстрый («облегченный») разрыв всех молекул в прослойке и образование субмикротрещины<sup>92, 84, 85</sup>. Таким образом, возникновение субмикротрещины носит здесь «взрывообразный» характер и «запускается» термофлуктуационным актом первичного распада одной из перенапряженных молекул в прослойке.

Важно подчеркнуть при этом, что быстрый последовательный распад напряженных полимерных молекул высвобождает большое количество сосредоточенной в них упругой механической энергии, которая, выделяясь в виде тепла, приводит к значительному локальному разогреву<sup>83</sup>. Этот процесс, бесспорно, увеличивает «взрывообразность» появления субмикротрещин. Образование субмикротрещин приводит к заметному (до десятков процентов) возрастанию напряжений на оставшемся сечении образца и развитию больших микродеформаций<sup>139</sup>, что, естественно, само по себе способствует ускорению разрушения образца.

После образования зародышевых, субмикроскопических трещин дальнейшее развитие разрушения может заключаться в слиянии этих трещин и образовании за счет этого более крупных<sup>129, 130</sup>. Получены первые данные, подтверждающие эту возможность<sup>140</sup>.

\* \* \*

Наряду с обнаружением субмикроскопических трещин в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах подобные трещины обнаружены при нагружении аморфных полимеров<sup>129-133</sup>, а также кристаллов каменной соли<sup>141, 142</sup> и металлов<sup>143-145</sup>. Связь их с надатомной

структурой данных тел и закономерности их появления и развития пока практически не изучены.

в) *Микротрещины*. После рассмотрения трещин субмикроскопических размеров (десятки — сотни Å) естественно обратиться к трещинам следующего уровня размеров — микроскопических (от 1 мкм до десятков мкм). Подобные трещины обнаружены при нагружении различных

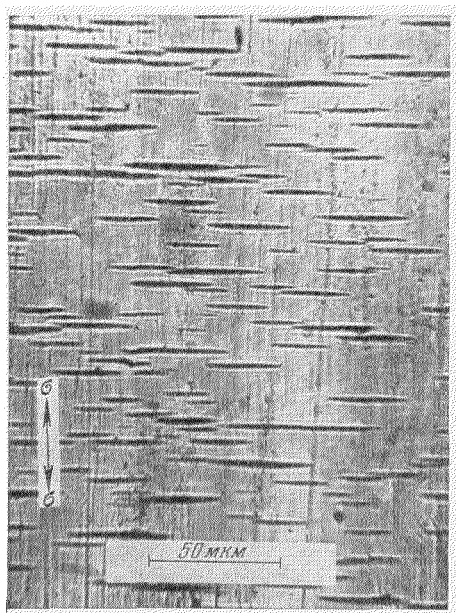


Рис. 24. Образование микроскопических поверхностных трещин в нагруженном полиметилметакрилате<sup>28</sup>.

σ-σ — ось действия растягивающей нагрузки. Температура 20° С.

трещины, которая уже будет расти ускоренно (см. ниже). Важный вопрос о связи микротрещин с субмикротрещинами пока еще не решен. Такие исследования начаты.

Микротрещины обнаружены и в неполимерных телах, особенно при циклических, вибрационных нагрузках, в условиях коррозионных сред и т. д.<sup>150</sup>.

г) *Магистральная трещина и кинетика ее роста*. Закономерности роста магистральных, макроскопических трещин наиболее обстоятельно изучены также на полимерах, хотя имеются наблюдения и для металлов, стекла и др. Исследования кинетики сквозных магистральных трещин проводились на тонких пленках из полимеров (главным образом производных целлюлозы), где время роста магистральной трещины составляло большую часть долговечности полимера<sup>69, 151-157</sup>. Измерялось изменение длины трещины  $\lambda$  со временем  $t$  при разных  $\sigma$  и  $T$ . Характерные графики  $\lambda(t)$  при вариации  $\sigma$  приведены на рис. 25. Сразу подчеркнем резкую разницу развития магистральной трещины (отсутствие затухания скорости роста) по сравнению с субмикро- и микротрещинами. Было получено общее уравнение для скорости роста сквозной трещины  $V_{тр}$ <sup>152, 156</sup>:

$$V_{тр} \approx \frac{\Delta}{\tau_0} \exp \left[ - \frac{U_0'' - \psi(\lambda/\rho) \sigma}{kT} \right], \quad (5)$$

полимеров, но наиболее подробно они изучены в аморфных неориентированных полимерах (ПММА, ПС и т. п.), где с течением времени на поверхности нагруженных образцов возникает огромное количество микротрещин (рис. 24)<sup>146-149</sup>. Изучение кинетики подобного трещинообразования показало, что оно является таким же затухающим во времени (изменение числа трещин и их средней длины)<sup>147</sup>, как и накопление разорванных связей или субмикротрещин. Анализ возникновения микротрещин в зависимости от  $\sigma$  и  $T$  показал, что это явление также имеет в своей основе термофлуктуационную природу<sup>147</sup>.

Затухающий темп микротрещинообразования связывают с исчерпыванием «слабых» мест, с ориентированием и упрочнением полимера в окрестностях трещин, с их «заклинивающим» влиянием друг на друга (при неколлинеарном расположении)<sup>27</sup>. В то же время затухающее во времени микротрещинообразование очевидно, способно привести в отдельных местах полимера в результате слияния микротрещин к появлению макро-



где  $U_0''$  — начальная энергия активации процесса роста трещин,  $\psi (\lambda/\rho)$  — коэффициент, зависящий от длины трещины и формы ее вершины ( $\rho$  — радиус трещины в районе ее вершины);  $\Delta \approx 10^{38}$ ;  $\delta$  — межатомное расстояние,  $\delta \approx 2-4 \text{ \AA}$ . Вид уравнения (5) убедительно показывает, что рост трещины является также термофлуктуационным процессом, сосредоточенным в данном случае в вершине трещины.

Энергия активации роста трещин  $U_0''$  совпала с энергией активации  $U_0$  из опытов по измерению долговечности<sup>156</sup>. Значение сомножителя в предэкспоненте уравнения (5)  $\Delta \approx 10^{38}$  показывало (как об этом было заключено еще в работе<sup>69</sup>), что флуктуационное разрушение охватывает область микроскопических, а не межатомных масштабов у вершины трещины.

Изучение кинетики роста магистральной трещины важно и для анализа коэффициента  $\gamma$  из уравнения долговечности (1), (2). Действительно, как указывалось выше, этому коэффициенту придается смысл произведения показателя перенапряжений на активационный объем. Коэффициент  $\gamma$  имеет постоянное значение для большого количества образцов, разорванных за разное время  $\tau$  при разных  $\sigma$  и  $T$  (т. е. в пределах «веера» зависимостей  $\lg \tau - \sigma$  (см. рис. 3 и 4)). В то же время перенапряжения в любом образце за время его разрушения  $\tau$ , несомненно, меняются. Конкретный ход этих изменений и может «чувствоваться» скоростью роста магистральной трещины и выражаться текущими значениями коэффициента  $\psi (\lambda/\rho)$  из уравнения (5). Сопоставление интегрального показателя перенапряжений  $\gamma$  с тем или иным способом усредненным коэффициентом  $\psi$  позволяет детальнее представить процесс разрушения<sup>152, 156</sup>. Это особенно важно для анализа случаев изменения  $\gamma$  при разных  $\sigma$  и  $T$  (см. ниже).

Таким образом, изучение магистральных трещин интересно тем, что именно в районе вершины такой трещины и разыгрываются те явления, которые определяют долговечность всего тела. По закономерностям роста магистральной трещины и по особенностям рельефа поверхности разрыва образца, образовавшейся благодаря прорастанию макротрещины (фрактография), удается установить наличие локального разогрева и оценить его величину<sup>154, 155</sup>. Данные такого типа очень полезны в качестве «наводящих» для постановки исследований прямыми методами. Кроме того, изучение магистральных трещин позволяет конкретизировать роль субмикро- и микротрещин в процессе разрушения путем исследования этих «мелких» трещин в области вершины растущей макротрещины или же их «следов» на поверхности разрыва тела. Методом РДМ была обнаружена повышенная концентрация субмикротрещин перед растущей магистральной трещиной<sup>129, 130</sup>, так что макротрещина продвигается уже через насыщенную разрывами зону полимера.

Рост же магистральной трещины путем слияния ее с вырастающими ей навстречу микротрещинами проявляется наличием характерных

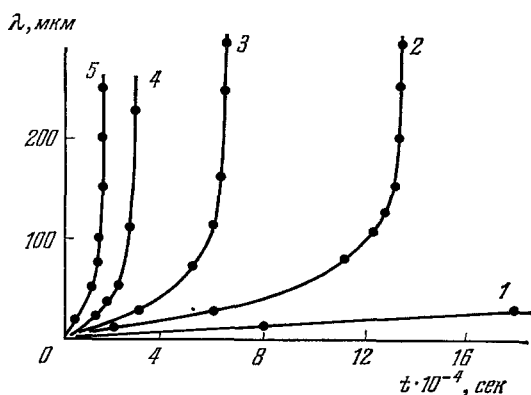


Рис. 25. Прорастание сквозной магистральной трещины при разном напряжении на образце<sup>161</sup>.

$\lambda$  — длина трещины. Триацетицеллюлоза. Температура  $20^\circ \text{C}$ . Напряжение  $\sigma$  в  $\text{кг/мм}^2$ : 1 — 6,8; 2 — 7,1; 3 — 7,4; 4 — 7,6; 5 — 7,8.

следов на поверхности разрыва образца — гипербол (рис. 26), анализируя которые можно было установить скорости роста трещин, их относительную «опасность», размеры и т. д.<sup>27, 28, 157, 158.</sup>

Завершая раздел о локализации разрушения тел, хотелось бы подчеркнуть, что разработка этих вопросов в плане прямых экспериментов только начинается. Естественно, что в первую очередь изучение идет на наиболее удобных объектах, а такими прежде всего оказались полимеры. Поэтому одной из первоочередных задач является распространение подобных исследований и на неполимерные тела.

К настоящему времени появились основания считать местами зарождения разрушения для поликристаллических металлов граничные зоны между блоками мозаики<sup>159, 160.</sup> Была выявлена повышенная податливость этих областей<sup>161</sup> и установлена прямая корреляция прочностных свойств металлов (с учетом кинетической природы прочности) с плотностью дислокаций в межблочных границах<sup>159, 160.</sup> Прочность возрастала с повышением плотности дислокаций в границах между блоками.

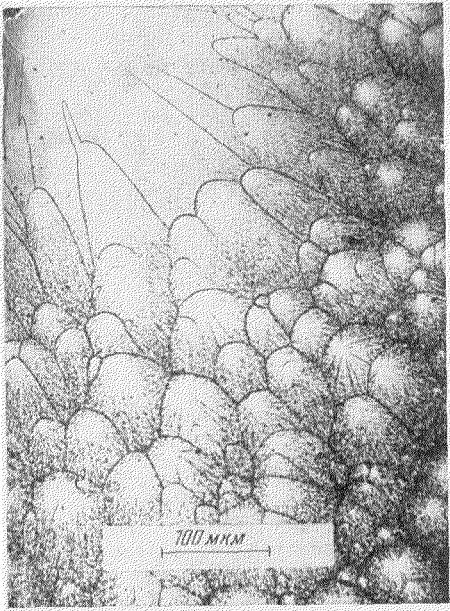


Рис. 26. Микрофотография поверхности разрыва образца из полиметилметакрилата<sup>28.</sup>

Магистральная трещина проросла от левого верхнего угла снимка

\* \*

В целом же комплексное изучение разрушения прямыми методами представляет собой новый этап в развитии исследований этого явления.

Полученные первые, пока еще довольно ограниченные результаты указывают на большие и интересные перспективы этого направления.

### 3. СЛУЧАИ УСЛОЖНЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ

Уравнение (1) для зависимости долговечности от приложенного напряжения и температуры устанавливалось в условиях простейшего типа нагружения (одноосное статическое растяжение) на материалах с устойчивой структурой, мало меняющейся в процессе испытаний. Однако даже для таких материалов и условий испытания уравнение (1) имеет определенные границы применимости (рис. 2). При расширении температурного интервала, увеличении диапазона напряжений и особенно при испытании материалов с малоустойчивой структурой наблюдаются отклонения от зависимости (1), (2)<sup>29, 37, 39, 53-55, 57, 162-167.</sup>

На рис. 27, а, б приведен пример выполнения уравнения (1) для зависимости  $\lg \tau$  ( $\sigma$ ,  $T$ ), а на рис. 27, в—к демонстрируются различные случаи отклонений от уравнения (1). Здесь представлен случай отклонения от линейной зависимости  $\lg \tau$  ( $\sigma$ ) в области  $\sigma \rightarrow 0$  (рис. 27, в), изломы и искривления этой зависимости (рис. 27, г, д) и пример «эффекта смещения полюса» в координатах  $\lg \tau - (1/T)$  (рис. 27, з, и) и др.

Анализ этих случаев, проводившийся в ряде исследований <sup>37, 162, 168, 169, 55, 39, 40</sup>, привел к выводу, что все они не противоречат основным положениям кинетической концепции прочности и могут быть объяснены на их основе с учетом различного рода усложняющих факторов, ведущих к нарушению постоянства параметров  $\tau_0$ ,  $U_0$  и  $\gamma$  в уравнении (1). Наиболее частой причиной отклонений от уравнения (1) является нестабильность

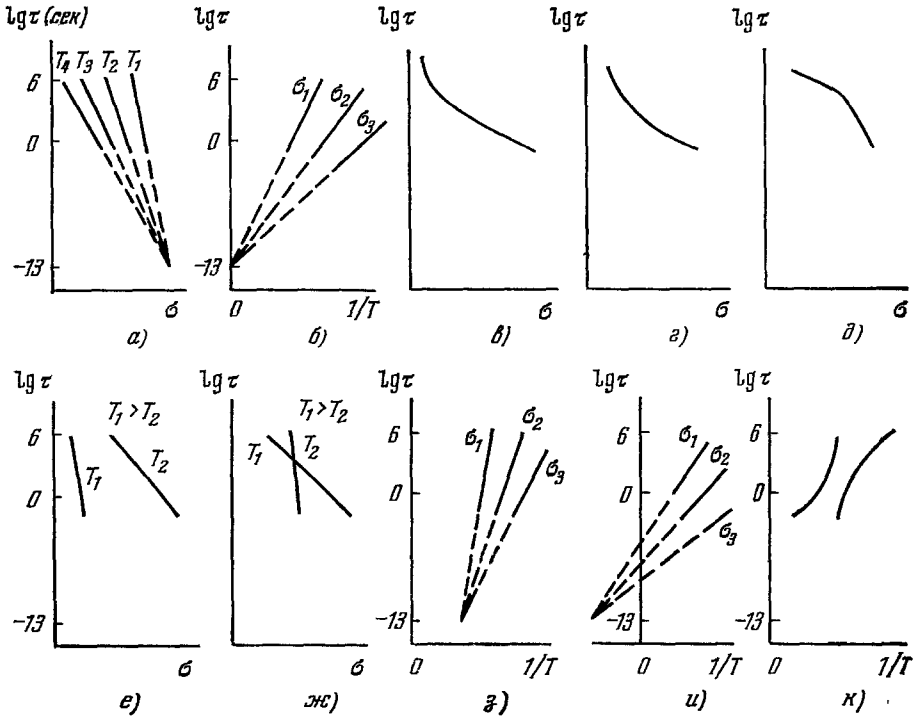


Рис. 27. Схемы зависимостей долговечности  $\tau$  от напряжения  $\sigma$  и температуры  $T$ . а, б) случаи соответствия выражению  $\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{U_0 - \gamma \delta}{kT} \right)$ ; в — к) случаи различных отклонений (см. в тексте).

структуры материала и зависимость структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  от условий испытания, т. е. случай, когда  $\gamma = \gamma(\sigma, T)$ . Однако не исключена и возможность изменений величины  $U_0$ , например при переходе от испытаний металлов при низких температурах к испытаниям при высоких температурах <sup>170</sup> или при введении в полимер очень большого количества пластификатора <sup>171</sup> и др. Не исключены в принципе и энтропийные эффекты, ведущие к изменению предэкспоненциального сомножителя. Следует отметить, что к определению  $U_0$  в таких усложненных случаях разрушения необходимо подходить с особой осторожностью, учитывая, что нестабильность структуры и переменность  $\gamma$  могут быть приняты при расчетах в ряде случаев (например, при анализе эффекта смещения полюса <sup>55</sup>) за кажущееся изменение  $U_0$ .

\* \* \*

Важными для практики случаями испытаний являются испытания со сложным режимом нагружения, в частности с многократным, циклическим нагружением <sup>172-178</sup>, а также испытания при сложных типах напряженного состояния (кручение, изгиб и т. д.) <sup>161, 179, 180</sup>.

Исследования в этой области показали, что и эти усложненные случаи разрушения могут быть интерпретированы на основе уравнения (1) с учетом принципа суммирования нарушения, а при сложных типах напряженного состояния с подстановкой вместо  $\sigma$  соответствующих компонент тензора напряжений. В этих случаях, помимо необходимости учета возможного изменения  $\gamma$  при изменениях режима нагружения и типа напряженного состояния, иногда требуется и учет других факторов. Так, при циклическом нагружении требуется учет эффектов объемного<sup>178</sup>,<sup>181</sup> и локального<sup>182-184</sup> разогревов. При изменениях типа напряженного состояния не исключена и возможность изменений  $U_0$ , как это предполагается, например, в работе<sup>179</sup>.

Условия разрушения твердых тел, несомненно, усложняются и в случаях, когда на напряженный материал действуют такие факторы, как агрессивные химические среды или различного рода излучения. Явления старения полимеров под нагрузкой при таких условиях рассматриваются в последнее время также на основе представлений кинетической концепции прочности в предположении о наложении друг на друга скоростей разрушения, вызываемого двумя разными факторами, например термофлуктуационным и радиационным. Особенно подробно такой подход развит на примере изучения кинетики разрушения полимеров под нагрузкой при одновременном действии ультрафиолетового облучения<sup>186-192, 71, 109</sup>.

В целом анализ всех перечисленных случаев усложнения разрушения<sup>185</sup> подтвердил справедливость представлений кинетической концепции прочности и возможность их плодотворного применения для целей прогнозирования долговечности твердых тел под нагрузкой в условиях их реальной эксплуатации.

#### 4. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ В РАЗВИТИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОЦЕССЕ РАЗРУШЕНИЯ

Наряду с выяснением многих важных вопросов физики разрушения твердых тел, к настоящему времени наметились и проблемы, разработка которых необходима для дальнейшего развития кинетических представлений. Мы назовем здесь лишь две, наиболее актуальные, с нашей точки зрения, проблемы.

4.1. Физический смысл начальной энергии активации процесса разрушения  $U_0$ . Хотя общий смысл  $U_0$  и ясен (как уже отмечалось, величина и поведение  $U_0$  указывают на то, что разрушение обусловлено разрывами межатомных связей), но общепринятое объяснение конкретным значением  $U_0$  пока отсутствует.

Для полимеров определяемые из опытов по изучению долговечности значения  $U_0 \approx 25 - 50$  ккал/моль заметно меньше энергии диссоциации связей типа C — C, C — N, C — O и т. п., составляющей 65—80 ккал/моль. Для объяснения этого расхождения выдвигаются различные гипотезы: и наличие «слабых» связей — дефектов строения макромолекул<sup>56</sup>, и влияние деформационных (перегруппировочных) процессов<sup>166, 193</sup>, и влияние цепного характера распада полимерных молекул<sup>85</sup>, и др.

Для металлов (и других кристаллических тел) установленное равенство  $U_0$  энергии сублимации само по себе не позволило до сих пор дать наглядное описание процесса разрушения, хотя и здесь выдвигается ряд гипотез<sup>194-198</sup>.

В круг вопросов, связанных с энергией активации разрушения и влияющих на само определение величины  $U_0$ , входит также вопрос о виде зависимости  $U(\sigma)$ . Для отдельных растягиваемых межатомных связей эта зависимость в общем нелинейна (см. ниже). В то же время во мно-

гих случаях из результатов изучения долговечности следует достаточно хорошо выполняющаяся линейность  $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$  (см., например, рис. 4, 5, да и рис. 1, где линейность  $\lg \tau - \sigma$  означает линейность  $U(\sigma)$  согласно выражению (1)). До сих пор нет удовлетворительного объяснения этим обстоятельствам.

4.2. Взаимосвязь разрушения и деформирования. Это давний вопрос, ставившийся во многих исследованиях механических свойств твердых тел. При кинетическом подходе феноменологическое изучение устанавливает тесную связь двух термофлуктуационных процессов: разрушения и деформирования, поскольку найдено, что скорость ползучести твердых тел на стационарном участке (при  $\sigma = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ) равна  $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp [-(U_0''' - \gamma''' \sigma)/kT]$ . При этом величины  $U_0'''$  и  $\gamma'''$  равны соответствующим величинам в уравнении долговечности для данного тела;  $\dot{\epsilon}_0 \approx 0,1\tau_0^{-1}$  <sup>33, 149, 199</sup>. Разделить на основе только этих данных процессы на «ведущий» и «ведомый» невозможно. Сам вопрос о разделении элементарных актов на «акты разрушения» и «акты деформирования» достаточно сложен и неоднозначен. Можно принять все же, что акты разрушения — это необратимые разрывы межатомных связей, а акты деформирования — обратимые. В обоих случаях это все-таки разрывы связей, что определяет близость энергий активации и тех и других процессов.

Для ориентированных аморфно-кристаллических полимеров с помощью ультрафиолетового облучения <sup>186, 200, 201</sup>, а также методом РДМ <sup>134</sup> было показано, что разрушение (необратимые разрывы цепных молекул) является ведущим процессом. С другой стороны, накопление необратимых разрывов связей невозможно без деформационных процессов, обеспечивающих «разнесение» атомов после разрыва. Поэтому имеет место переплетение и взаимопроникновение этих процессов и, может быть, единого решения здесь и не существует ввиду многообразия свойств твердых тел и условий их нагружения <sup>199</sup>.

## 5. О КИНЕТИЧЕСКИХ ТЕОРИЯХ РАЗРУШЕНИЯ

Здесь мы можем лишь крайне бегло перечислить основные направления в теоретических исследованиях. Эти исследования, естественно, составляют важную часть развития кинетических представлений о разрушении. Общей, детальной теории кинетического разрушения пока еще нет, но появилось уже много интересных отдельных разработок.

Можно считать, что необходимость кинетического подхода к разрушению выявилась уже в первой и «чисто механической» теории Гриффита <sup>202</sup>, где критерий энергетической выгоды роста трещин мог выполняться и при малых напряжениях межатомных связей на контуре трещины, что позволило бы этим связям разрываться лишь при добавочном силовом факторе — за счет теплового движения \*). Впервые же кинетический, термоактивационный механизм распада напряженных связей в теоретическом плане был предложен, по-видимому, Понселе <sup>204, 205</sup>.

В теоретических работах предпринимались попытки рассмотреть такие узловые вопросы:

1. Природа элементарных процессов разрушения. Здесь нет единого мнения. Рассматриваются многие варианты элементарных актов: в полимерах — разрывы как химических связей <sup>206, 212-214, 217</sup>, так и межмоле-

\*) Термофлуктуационная природа медленного роста крупных «гриффитовых» трещин в силикатном стекле убедительно показана в работе <sup>203</sup>.

кулярных <sup>207-209</sup>, в кристаллах — участие в ходе разрушения вакансий <sup>215, 218</sup>, внедренных атомов <sup>198</sup>, дислокаций <sup>195-197</sup> и т. д.

2. Расчет энергетических барьеров для актов распада межатомных связей в зависимости от величины растягивающей силы <sup>211, 212, 218-220</sup>. Общего решения вопроса о виде функции  $U(f)$  ( $f$  — растягивающая сила на связи) пока нет. Лишь для одномерного случая (распад напряженной линейной цепочки атомов) имеются достаточно полные расчеты <sup>218-220</sup>. Описывая взаимодействие атомов потенциалом Морзе <sup>221</sup>, авторы работ <sup>211, 218, 220</sup> получили функцию  $U(f)$ , график которой показан на рис. 28. Видно, что зависимость  $U(f)$  является нелинейной, допуская линейную аппроксимацию лишь в ограниченных интервалах нагрузок.

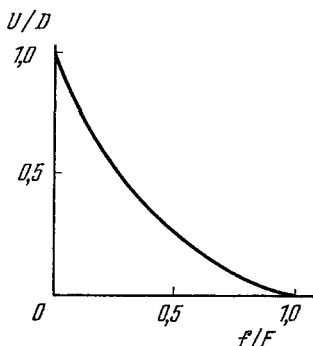


Рис. 28. Силовая зависимость энергии активации разрыва цепочки атомов <sup>218, 220</sup>.

$D$  — энергия диссоциации;  $F$  — прочность межатомной связи.

3. Переход от элементарных актов разрушения к разрыву тела. Здесь выполнены расчеты на основе различных схем или моделей: равномерная загрузка межатомных связей по всему объему тела <sup>206</sup>, перераспределение нагрузок из-за убыли связей <sup>208, 210, 211</sup>, неравномерное распределение нагрузок <sup>210, 214, 222-226</sup>, учет рекомбинации связей <sup>217, 227, 228</sup>, учет гетерогенности тела <sup>213, 214</sup>. Много работ посвящено рассмотрению кинетики роста трещин <sup>204, 30, 224, 225, 229-232</sup>.

4. Кинетика разрушения при низких температурах, когда классическая статистика перестает выполняться <sup>233-236</sup>. Первые попытки теоретического анализа разрушения твердого тела при температурах ниже дебаевских предприняты в работах <sup>234-236</sup>.

\* \*

В настоящее время складываются условия для построения достаточно полной и детальной теории кинетического разрушения ориентированных полимеров, поскольку здесь имеется сравнительно много прямых данных о развитии процесса разрушения и подготовлены расчеты по распаду полимерной цепной молекулы. Эта теория, очевидно, проложит дорогу для создания теорий разрушения и других тел.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Весь приведенный в статье материал показывает, что кинетическая концепция прочности является достаточно общей. Практически все проявления процесса разрушения в различных по строению и свойствам твердых телах при самых разнообразных условиях испытания, режимах нагружения и видах напряженного состояния могут быть объяснены и описаны на основе кинетических представлений.

Вывод о термофлуктуационной природе механического разрушения имеет большое познавательное значение. Он меняет казавшиеся самоочевидными представления о роли и значении факторов, вызывающих разрушение тел. Главным действующим фактором разрушения оказывается во многих случаях не механическая сила, а тепловое движение атомов,

порождающие энергетические флуктуации. Внешняя же сила обеспечивает направленность разрушающего действия флуктуаций. При термофлуктуационном разрушении значительная часть работы по разрушению выполняется не внешней силой, а за счет запаса тепловой энергии тела. Работа внешних сил здесь может составлять небольшую долю.

Все это и позволяет говорить о механической прочности тела как о таком свойстве, которое в основе своей имеет не «чисто механическую природу», определяемую только силовым взаимодействием атомов, а кинетическую природу, определяемую закономерностями теплового движения атомов. Поэтому и возникают основания говорить о кинетической природе прочности.

Что касается практического приложения кинетических представлений, то здесь следует выделить две основные области: материаловедение (создание материалов с улучшенными прочностными свойствами) и инженерно-конструкторская область — расчет и прогнозирование долговечности деталей и конструкций в различных условиях их эксплуатации (напряжение, температура, режим нагружения, облучение, воздействие среды и т. д.). Эти вопросы, разработка которых началась (см., например, <sup>237, 185</sup>), требуют отдельного изложения.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
АН СССР, Ленинград

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Zwicky, Phys. Zs. 24, 131 (1923).
2. M. Born, L. Mayer, Zs. Phys. 75, 512 (1932).
3. J. H. de Boer, Trans. Farad. Soc. 32, 10 (1936).
4. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, М., Изд-во АН СССР, 1952, гл. 9.
5. H. Eyring, J. Chem. Phys. 4, 283 (1936).
6. А. П. Александров, Докторская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1941 г.).
7. Ф. Ф. Витман, В. А. Степанов, ЖТФ 11, 1070 (1939).
8. Ф. Ф. Витман, Н. А. Златин, Л. М. Шестопапов, «Сборник, посвященный семидесятилетию академика А. Ф. Иоффе», М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 331.
9. В. Р. Регель, сборник «Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов», вып. 3 (серия «Итоги науки»), М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 12.
10. E. Midgley, F. I. Reigse, Shirley Inst. Memoirs 5, 102, 114 (1926).
11. И. А. Одинг, В. С. Иванова, В. В. Бурдукский, В. Н. Геминев, Теория ползучести и длительной прочности металлов, М., Металлургиздат, 1959.
12. A. J. Holland, W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technology 24, 46 (1940).
13. T. C. Baker, E. W. Preston, J. Appl. Phys. 17, 170 (1946).
14. W. F. Busse, E. T. Lessig, D. L. Loughborough, L. Larrick, J. Appl. Phys. 13, 715 (1942).
15. R. N. Howard, Trans. Farad. Soc. 38, 394 (1942).
16. G. Welter, Zs. Metallkunde 18, 117 (1926).
17. C. Gurney, Z. Burgowsky, Proc. Phys. Soc. 61, 446 (1948).
18. И. А. Одинг, В. С. Иванова, «Вопросы машиноведения. Сборник, посвященный 60-летию акад. Е. А. Чудакова», М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 453.
19. W. Theile, Zs. Phys. 75, 763 (1932).
20. D. Mahnke, Zs. Phys. 90, 177 (1934).
21. E. Orowan, Nature 154, 341 (1944).
22. J. V. Murgatroyd, Nature 154, 51 (1944).
23. С. Н. Журков, Вест. АН СССР, № 11, 78 (1957).
24. S. N. Zhurkov, J. Fract. Mech. 1, 311 (1965).
25. С. Н. Журков, Изв. АН СССР (Неорганические материалы) 3, 1767 (1967).
26. С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, № 3, 46 (1968).
27. В. Р. Регель, Докторская диссертация (Ленинград, ФТИ, АН СССР, 1965 г.).
28. В. Р. Регель, ЖТФ 21, 287 (1951).
29. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ 23, 1677 (1953).
30. Г. М. Бартнев, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 53 (1955).

31. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ДАН СССР **101**, 237 (1955).
32. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ **25**, 66 (1955).
33. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ЖТФ **28**, 1720 (1958).
34. С. Н. Журков, А. В. Савицкий, ДАН СССР **129**, 91 (1959).
35. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ФТТ **2**, 1033 (1960).
36. В. И. Бетехтин, С. Н. Журков, А. В. Савицкий, ФММ **10**, 453 (1960).
37. Т. П. Санфирова, Э. Е. Томашевский, С. А. Шураков, ФТТ **5**, 1700 (1963).
38. В. И. Бетехтин, сборник «Прочность и надежность металлов и сплавов. Материалы к краткосрочному семинару», ч. 2, под ред. Л. И. Васильева, Л., Ленингр. обл. организация об-ва «Знание» РСФСР, Лгр. дом НТП, 1965, стр. 32.
39. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, А. И. Петров, ФММ **24**, 161 (1967).
40. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, А. И. Петров, ФММ **24**, 338 (1967).
41. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, ФММ **25**, 940 (1967).
42. Т. П. Санфирова, Кандидатская диссертация (Ленинград, ЛПИ, 1961 г.).
43. А. В. Савицкий, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1966 г.).
44. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, А. Н. Бахтибаев, ФТТ **11**, 690 (1969).
45. S. N. Zhurkov, V. I. Betekhtin, A. N. Bakhtibaev, Proc. 2nd Intern. Conference on Fracture (Brighton, April 1969) (P. L. Pratt, Ed.), Lnd., Chapman and Hall, 1969, p. 893.
46. В. И. Бетехтин, А. Н. Бахтибаев, ДАН СССР **188**, 799 (1969).
47. В. И. Бетехтин, А. Н. Бахтибаев, ФТТ **12**, 429 (1970).
48. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Т. П. Санфирова, ФТТ **2**, 1040 (1960).
49. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомол. соед. **3**, 441 (1961).
50. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомол. соед. **3**, 450 (1961).
51. С. Н. Журков, С. А. Абасов, ФТТ **4**, 2184 (1962).
52. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомол. соед. **4**, 1703 (1962).
53. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомол. соед. **6**, 1092 (1964).
54. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомол. соед. **7**, 1339 (1965).
55. В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Мех. полим., № 2, 250 (1969).
56. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Т. П. Санфи р о - ва, ФТТ **12**, 2528 (1970).
57. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, А. И. Сл у ц к е р, ФММ **17**, 564 (1964).
58. Б. Н. Нарзуллаев, Тр. Ин-та сейсмологии АН ТаджССР **94**, 91 (1958).
59. В. А. Берштейн, Л. А. Гликман, ФТТ **5**, 2270 (1963).
60. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., Изд-во АН СССР, 1945, гл. 1.
61. С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, И. И. Новак, К. С. Кашинцева, ДАН СССР **176**, 623 (1967).
62. С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, ФТТ **11**, 290 (1969).
63. S. N. Zhurkov, V. I. Vetteggen, V. E. Korsukov, I. I. Novak, см. <sup>45</sup>, p. 545.
64. В. И. Веттегрень, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1970 г.).
65. А. И. Губанов, Мех. полим., № 5, 771 (1967).
66. А. И. Губанов, В. А. Кособукин, Мех. полим., № 4, 586 (1968).
67. С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, ДАН СССР **159**, 303 (1964).
68. S. N. Zhurkov, E. E. Tomashevskiy, Physical Basis of Yield and Fracture (Proc. Conference Oxford University, September 28—30, 1966), Oxford, 1966, p. 200.
69. Э. Е. Томашевский, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ, АН СССР, 1966 г.).
70. С. Н. Журков, В. А. Закревский, А. Я. Савостин, Э. Е. Тома ш е в с к и й, сборник «Радиоспектроскопия твердого тела», М., Атомиздат, 1967, стр. 424.
71. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, ФТТ **10**, 3039 (1968).
72. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, ЖТФ **29**, 358 (1959).
73. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед. **1**, 865 (1959).
74. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, В. А. Закревский, ФТТ **3**, 2841 (1961).



75. П. Ю. Бутягин, ДАН СССР 140, 145 (1961); 148, 129 (1963).
76. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, ФТТ 9, 1434 (1967).
77. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомол. соед. 7, 922 (1965).
78. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, Высокомол. соед. 8, 1295 (1966).
79. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, И. В. Колбанев, В. А. Радциг, см. 70, стр. 414.
80. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Высокомол. соед. Б10, 193 (1968); Б12, 419 (1970).
81. В. А. Закревский, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1969 г.).
82. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. хим. 38, 593 (1969).
83. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1958.
84. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, ФТТ 10, 1699 (1968).
85. В. А. Закревский, Высокомол. соед. Б13, 105 (1971).
86. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. Л. Слонимский, Основы химии высокомолекулярных соединений, М., «Химия», 1967.
87. В. А. Закревский, В. С. Куксенко, А. Я. Савостин, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, ФТТ 11, 1940 (1969).
88. С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегрень, ДАН СССР 157, 1431 (1964).
89. С. И. Велиев, В. И. Веттегрень, И. И. Новак, Мех. полим., № 3, 433 (1970).
90. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегрень, Л. Ф. Шаляева, И. И. Новак, Мех. полим., № 3, 387 (1971).
91. W. A. Sakrewsky, W. E. Korssukow, Kurzfassungen zur 3. Symposium für Triboemission und Tribochemie, Kammer der Technik, Berlin, 1971, S. 39.
92. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, ФТТ 13, 2004 (1971).
93. Ю. К. Годовский, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, ФТТ 13, 2289 (1971).
94. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, ФТТ 4, 2468 (1962).
95. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Высокомол. соед. 8, 841 (1966).
96. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, ФТТ 8, 2364 (1966).
97. V. R. Regel, T. M. Muinov, O. F. Pozdnyakov, см. 68, p. 195.
98. О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, ФТТ 10, 3664 (1968).
99. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомол. соед. А11, 1926 (1969).
100. О. Ф. Поздняков, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1971 г.).
101. А. В. Амелин, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Мех. полим., № 1, 80 (1967).
102. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомол. соед. 8, 834 (1966).
103. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Мех. полим., № 3, 467 (1968).
104. А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, ФТТ 12, 2857 (1970).
105. D. R. Roulanse, K. L. de Vries, M. L. Williams, см. 45, p. 551.
106. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Высокомол. соед. А13, 948 (1971).
107. G. S. Vergma, A. Peterlin, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints 10, 1051 (1969).
108. J. Vecht, H. Fischer, Kolloid-Zs. Polymere 229, 167 (1969); 240, 766 (1970).
109. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Труды 2-й Всесоюзной межвузовской конференции по прочности полимеров, Душанбе, Изд. ТГУ, 1970, стр. 210.
110. В. А. Марихин, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1966 г.).
111. R. Hosemann, Polymer 3, 349 (1962).
112. W. J. Dulmage, L. E. Contois, J. Polym. Sci. 28, 275 (1958).
113. I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, J. Polym. Sci. C15, 75 (1966).
114. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, ДАН СССР 153, 303 (1963).
115. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, ФТТ 6, 3601 (1964).

116. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, *Мех. полим.*, № 6, 1002 (1969).
117. D. R. Beresford, H. Bevan, *Polymer* 5, 247 (1964).
118. A. I. Slutsker, V. S. Kuksenko, см. <sup>68</sup>, p. 190.
119. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 10, 838 (1968).
120. A. I. Slutsker, T. P. Sanphigova, A. A. Yastrebinskii, V. S. Kuksenko, *J. Polym. Sci.* C16, 4093 (1968).
121. С. Н. Журков, Е. А. Егоров, *ДАН СССР* 152, 1155 (1963).
122. Е. А. Егоров, В. В. Жиженов, *ФТТ* 8, 3583 (1966).
123. Е. А. Егоров, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1968 г.).
124. Е. А. Егоров, В. В. Жиженов, *Высокомол. соед.* А10, 451 (1968).
125. Е. А. Егоров, В. В. Жиженов, *ФТТ* 10, 848 (1968).
126. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, *Высокомол. соед.* 6, 706 (1964).
127. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегрень, *Высокомол. соед.* 7, 1203 (1965).
128. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, *ФТТ* 9, 2390 (1967).
129. С. Н. Журков, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 11, 296 (1969).
130. S. N. Zhurkov, V. S. Kuksenko, A. I. Slutsker, см. <sup>45</sup>, p. 531.
131. В. С. Куксенко, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1969 г.).
132. С. Н. Журков, В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 1, 1159 (1959).
133. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, В. А. Марихин, *ФТТ* 1, 1752 (1959).
134. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *Мех. полим.*, № 1, 43 (1970).
135. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 12, 100 (1970).
136. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 13, 445 (1971).
137. А. И. Слуцкер, Докторская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1968 г.).
138. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 14, 419 (1972).
139. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *Мех. полим.*, № 6, 973 (1971).
140. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 11, 405 (1969).
141. Р. И. Гарбер, И. В. Обреимов, Л. М. Поляков, *ДАН СССР* 108, 425 (1956).
142. Р. И. Гарбер, Л. М. Поляков, *ФТТ* 2, 974 (1960).
143. И. А. Одинг, Ю. П. Либеров, *Изв. АН СССР (Металлургия и топливо)*, № 6, 125 (1964).
144. И. А. Одинг, Ю. П. Либеров, *Изв. АН СССР (Металлургия и топливо)*, № 2, 85 (1964).
145. В. П. Северденко, Э. И. Точицкий, В. И. Елин, *ДАН СССР* 158, 1318 (1964).
146. В. Р. Регель, Ю. Н. Недошивин, *ЖТФ* 23, 1333 (1953).
147. В. Р. Регель, *ЖТФ* 26, 359 (1956).
148. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, *ФТТ* 1, 1441 (1959).
149. М. И. Бессонов, *УФН* 83, 107 (1964).
150. В. И. Финкель, *Физика разрушения. Рост трещин в твердых телах*, М., «Металлургия», 1970.
151. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, *ЖТФ* 27, 1248 (1957).
152. А. М. Лексовский, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1969 г.).
153. А. М. Leksovsky, V. R. Regel, см. <sup>45</sup>, p. 895.
154. А. М. Лексовский, В. Р. Регель, *Мех. полим.*, № 2, 253 (1970).
155. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, О. Ф. Киреенко, *Проблемы прочности*, № 10, 17 (1971).
156. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, *ФТТ* 12, 3270 (1970).
157. О. Ф. Киреенко, А. М. Лексовский, В. Р. Регель, Э. Е. Томашевский, *Мех. полим.*, № 5, 842 (1970).
158. О. Ф. Киреенко, А. М. Лексовский, В. Р. Регель, *Мех. полим.*, № 1, 52 (1966).
159. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, А. И. Слуцкер, *ФТТ* 5, 1326 (1963).
160. В. И. Бетехтин, Кандидатская диссертация (Ленинград, ФТИ АН СССР, 1964 г.).
161. М. А. Гезалов, В. И. Бетехтин, А. И. Слуцкер, *ФММ* 28, 541 (1969).
162. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, А. И. Петров, А. И. Слуцкер, *ФММ* 21, 248 (1966).
163. М. П. Вершинина, К. В. Конт, В. Р. Регель, Т. П. Санфилова, *Высокомол. соед.* А9, 1608 (1967).
164. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, *ФТТ* 7, 2962 (1965).

165. И. Е. Куров, В. А. Степанов, ФТТ 4, 191 (1962).
166. Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Мех. полим., № 6, 1054 (1967).
167. Б. Б. Кулиев, С. А. Абасов, Х. М. Халилов, ФТТ 7, 1860 (1965).
168. В. И. Бетехтин, А. И. Петров, ФММ 25, 726 (1968).
169. Е. А. Егоров, Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, ФТТ 11, 1325 (1969).
170. В. А. Степанов, А. Г. Шмелев, В. В. Шпейзман, ФММ 24, 1100 (1967).
171. В. И. Мальчевский, В. Р. Регель, М. Г. Фальковский, В. И. Железнов. Тезисы докладов VI Всесоюзного симпозиума по реологии (Москва, 18—21 мая 1971 г.), М., Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, 1971, стр. 15.
172. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, в книге «Некоторые проблемы прочности твердого тела. Сборник статей, посвященный восьмидесятилетию акад. АН УССР Н. Н. Давиденкова», М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 68.
173. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, ФТТ 4, 949 (1962).
174. А. М. Лексовский, В. Р. Регель, ФММ 20, 288 (1965).
175. А. М. Лексовский, В. Р. Регель, Высокомол. соед. 7, 1045 (1965).
176. V. R. Regel, A. M. Leksovsky, Intern. J. Fract. Mech. 3, 99 (1967).
177. А. М. Лексовский, В. Р. Регель, Мех. полим., № 6, 1008 (1968).
178. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, Мех. полим., № 1, 70 (1969).
179. В. А. Степанов, И. Е. Куров, В. В. Шпейзман, ФТТ 6, 2610 (1964).
180. В. А. Степанов, В. В. Шпейзман, Тезисы докладов Юбилейной конференции ЛПИ им. М. И. Калинина, Л., Изд. ЛПИ, 1967, стр. 11.
181. С. Б. Ратнер, Докторская диссертация (Москва, ИХФ АН СССР, 1971 г.).
182. О. Ф. Киреевко, А. М. Лексовский, В. Р. Регель, Мех. полим., № 3, 483 (1968).
183. R. P. Kamboj, R. E. Barker, J. Polym. Sci. A2, 359 (1966).
184. Б. И. Пашин, Г. М. Бартенов, И. В. Разумовская, Г. И. Буянов, Мех. полим., № 1, 102 (1968).
185. В. Р. Регель, Мех. полим., № 1, 98 (1971).
186. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомол. соед. 4, 925 (1963).
187. М. П. Вершинина, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомол. соед. 6, 1450 (1964).
188. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Хим. волокна, № 6, 50 (1965).
189. Т. Б. Бобоев, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Н. Н. Черный, Мех. полим., № 4, 661 (1968).
190. В. Р. Регель, Т. Б. Бобоев, Н. Н. Черный, Мех. полим., № 3, 442 (1969).
191. Т. Б. Бобоев, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Мех. полим., № 5, 929 (1969).
192. Э. Е. Томашевский, И. Н. Павлова, А. Я. Савостин, ФТТ 7, 485 (1965).
193. F. Vuesche, J. Appl. Phys. 29, 1231 (1958).
194. И. Я. Дехтяр, К. А. Осипов, ДАН СССР 104, 229 (1955).
195. Л. Э. Гуревич, В. И. Владимиров, ФТТ 2, 1783 (1960).
196. В. И. Владимиров, А. Н. Орлов, ФТТ 11, 370 (1969).
197. V. I. Vladimirov, A. N. Orlov, см. 45, p. 895.
198. В. Л. Инденбом, Письма ЖЭТФ 12, 526 (1970).
199. В. Р. Регель, Высокомол. соед. 6, 395 (1964).
200. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, В. Г. Крыжановский, Т. Б. Бобоев, Мех. полим., № 3, 404 (1967).
201. Т. Б. Бобоев, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Мех. полим., № 3, 559 (1969).
202. A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. A221, 163 (1920).
203. В. П. Пух, С. А. Латернер, В. Н. Ингал, ФТТ 12, 1128 (1970).
204. E. Roncellet, Metals Technology, No. 1684, 1 (1944).
205. E. F. Roncellet, Coll. Chem. 6, 77 (1946).
206. F. Vuesche, J. Appl. Phys. 28, 784 (1957).
207. F. Vuesche, J. Appl. Phys. 29, 1231 (1958).
208. A. V. Tobolsky, H. Eyring, J. Chem. Phys. 11, 125 (1943).
209. B. D. Coleman, J. Polym. Sci. 20, 447 (1956).
210. B. D. Coleman, J. Appl. Phys. 27, 862 (1956).
211. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, ФТТ 4, 928 (1962).
212. А. Д. Чевычелов, Высокомол. соед. 8, 49 (1966).
213. А. Д. Чевычелов, Мех. полим., № 5, 664 (1966).
214. А. Д. Чевычелов, Мех. полим., № 1, 8 (1967).
215. Б. Я. Пинес, ЖТФ 25, 1399 (1955).
216. Б. Я. Пинес, ФТТ 1, 265 (1959).
217. Г. М. Бартенов, Усп. хим. 24, 815 (1955).

218. W. Kauzmaп, H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3113 (1940).
  219. А. Н. Орлов, Ю. М. Плишкин, М. М. Шепелева, ФММ 4, 540 (1957).
  220. Э. Е. Томашевский, ФТТ 12, 3202 (1970).
  221. J. J. Fox, A. E. Martin, J. Chem. Soc., 2106 (1938); 884 (1939).
  222. C. C. Hsiao, J. Appl. Phys. 30, 1492 (1959).
  223. C. C. Hsiao, S. R. Moghe, H. H. Schmeling, J. Appl. Phys. 39, 3857 (1968).
  224. Г. М. Бартенов, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, М.—Л., «Химия», 1964.
  225. Г. М. Бартенов, Мех. полим., № 5, 700 (1966).
  226. H. H. Kaush von Schmeling, C. C. Hsiao, J. Appl. Phys. 39, 4915 (1968).
  227. H. H. Kaush von Schmeling, S. R. Moghe, C. C. Hsiao, J. Appl. Phys. 38, 201 (1967).
  228. О. Ф. Шленский, В. В. Лаврентьев, Мех. полим., № 4, 668 (1970).
  229. P. Gibbs, J. V. Cutler, J. Amer. Ceram. Soc. 34, 200 (1951).
  230. D. A. Stuart, O. L. Anderson, J. Amer. Ceram. Soc. 36, 416 (1953).
  231. Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, Р. Л. Салганик, Инж. ж. (Механика твердого тела), № 6, 107 (1966).
  232. Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, Р. Л. Салганик, Инж. ж. (Механика твердого тела), № 1, 122 (1967).
  233. Г. М. Бартенов, И. В. Разумовская, Физ.-хим. мех. материалов 5, 60 (1969).
  234. Р. Л. Салганик, ДАН СССР 185, 76 (1969).
  235. Р. Л. Салганик, ФТТ 12, 1336 (1970).
  236. R. L. Salganik, Intern. J. Fract. Mech. 6, 1 (1970).
  237. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, ДАН СССР 186, 132 (1969).
-