

05.1

## Температурная зависимость прочности полимеров и металлов в области высоких температур

© В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, С.В. Бронников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург  
E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 мая 2005 г.  
В окончательной редакции 14 июля 2005 г.

Исследованы температурные зависимости прочности полимеров при температурах, превышающих температуру стеклования, и металлов, превышающих  $\approx 0.5$  от температуры плавления. Найдено эмпирическое уравнение, связывающее прочность с температурой и временем до разрушения.

Известно [1–7], что для металлов, кристаллов, полимеров и других твердых тел время до разрушения (долговечность)  $\tau$  связано с температурой  $T$  и напряжением  $\sigma$  уравнением Журкова

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

где  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  s,  $U = U_0 - \gamma\sigma$  — энергия активации разрыва межатомных связей под действием термических флуктуаций,  $U_0$  — значение  $U$  при  $\sigma \rightarrow 0$ ,  $\gamma = \partial U / \partial \sigma$  — параметр, связанный с коэффициентом перенапряжений и активационным объемом разрыва связей, а  $k$  — константа Больцмана. Уравнение имеет ясный физический смысл: разрушение тела происходит в результате накопления разрывов межатомных связей, энергия активации  $U_0$  которых под влиянием механических напряжений уменьшается на величину  $\gamma\sigma$ .

Величина энергии активации  $U_0$  равна энергии диссоциации межатомных связей и может быть найдена из независимых измерений, поэтому для вычисления долговечности при заданных температуре и нагрузке достаточно определить лишь величину параметра  $\gamma$ .

Известно, величина параметра  $\gamma$  зависит от дефектной структуры тела [4–6] и в условиях, когда структура испытывает изменения, зависимость долговечности от температуры и нагрузки усложняется. Так, при растяжении неориентированных полимеров при температурах  $T > T_g$  и ненаклепанных металлов при  $T \geq 0.5T_m$ , где  $T_g$  и  $T_m$  — температуры стеклования и плавления, наблюдаются отклонения от уравнения (1) [1–7]. Они обусловлены тем, что в этих условиях предразрывная деформация образцов резко увеличивается, а параметр  $\gamma$  уменьшается [4–7].

В ряде работе [8,9] было показано, что в этой области температур зависимость долговечности от температуры и нагрузки описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{\sigma_*}{\sigma} \right)^m \exp \frac{U_0}{kT}, \quad (2)$$

где  $\sigma_*$  и  $m$  — „подгоночные“ постоянные. В отличие от уравнения Журкова это выражение содержит два эмпирических параметра —  $m$  и  $\sigma_*$ , смысл которых не ясен. Его использование для вычисления долговечности также встречает дополнительные трудности, так как требует предварительного определения не одного ( $\gamma$ ), а двух параметров ( $m$  и  $\sigma_*$ ).

В работе [10] были проведены исследования температурной зависимости прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев со сталью 45 в диапазоне температур  $T > T_g$  и было установлено, что уравнение (2) действительно хорошо описывает экспериментальные данные. Там же было найдено, что параметр  $m$  связан с энергией активации разрушения адгезионных связей как

$$m = \frac{U_0}{3kT_g}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получаем уравнение

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{\sigma_*}{\sigma} \right)^{\frac{U_0}{3kT_g}} \exp \frac{U_0}{kT}. \quad (4)$$

Цель настоящего исследования — проверка этого уравнения для неориентированных полимеров и отожженных металлов.

1. *Методика эксперимента.* Исследовали температурные зависимости прочности неориентированных пленок полимеров (полиэтилен (PE), полиамид 6(РА6), полиамид 6.6 (РА66), полиамид 6.6/6 (РА66/6), полиэтилентерефталат (РЕТР), полиоксиметилен (РОМ), поливинилфторид (PVF<sub>2</sub>)) и фольг двух отожженных металлов — меди и алюминия.

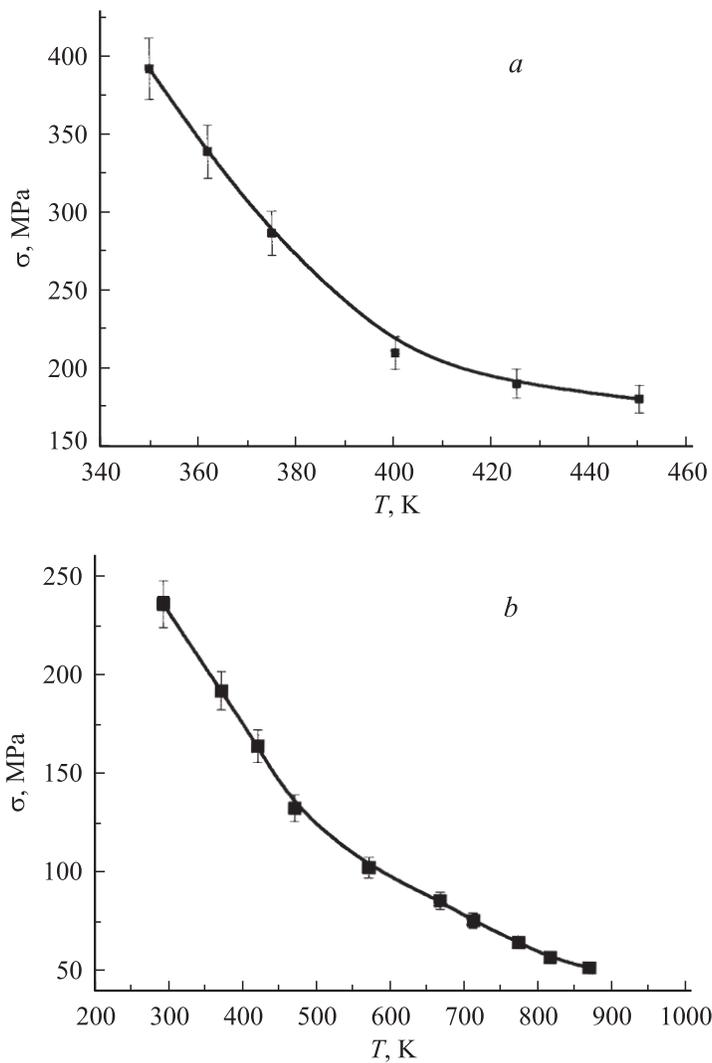
Длина образцов составила 30 мм, ширина 1.5–2 мм и толщина от 20 до 100 мкм. Образцы растягивали с постоянными скоростями (от 0.005 до 500 мм/мин) до разрыва на машинах УМИВ-3 (ЗИП, Иваново) и 1958 У-10-1 (НИКИМП, Москва). При фиксированной температуре разрывали 5–10 образцов. Полученные результаты усредняли. Разброс прочности при заданной температуре не превышал 5% от среднего значения.

2. *Результаты измерений.* На рис. 1 показаны температурные зависимости прочности полиэтилентерефталата и алюминия при фиксированной скорости растяжения. Температурные зависимости прочности других полимеров и меди имели такой же вид.

Их можно разбить на 2 участка. На первом из них — до температуры стеклования для полимеров и  $\approx 0.5T_m$  для металлов, прочность уменьшается линейно с температурой. При более высоких температурах наклон температурной зависимости прочности постепенно уменьшается с ростом температуры. Значения  $T_g$  для полимеров и  $T_m$  для металлов, взятые из литературы, приведены в таблице.

Значения  $T_g$  [13] и  $T_m$  [14], определенные из температурных зависимостей прочности

Материал	Литература	Согласно (7)
	К	
РА66	340	320
РЕТР	370	390
РЕ	250	250
РОМ	480	470
PVF <sub>2</sub>	300	290
РА66/6	310	330
Al	933	1080
Cu	1356	1160



**Рис. 1.** Температурная зависимость прочности неориентированного образца РЕТР (а) и отожженного алюминия (б) при времени до разрушения  $t_f \approx 10$  s.

3. *Обсуждение результатов.* Для описания температурной зависимости прочности при  $T < T_g$  для полимеров и  $T < 0.5T_m$  для металлов, когда скорость нагружения постоянна, используем уравнение (1) и критерий суммирования повреждений Бейли [4–6]:

$$\int_0^{t_f} \frac{dt}{\tau[\sigma(t), T]} = 1, \quad (5)$$

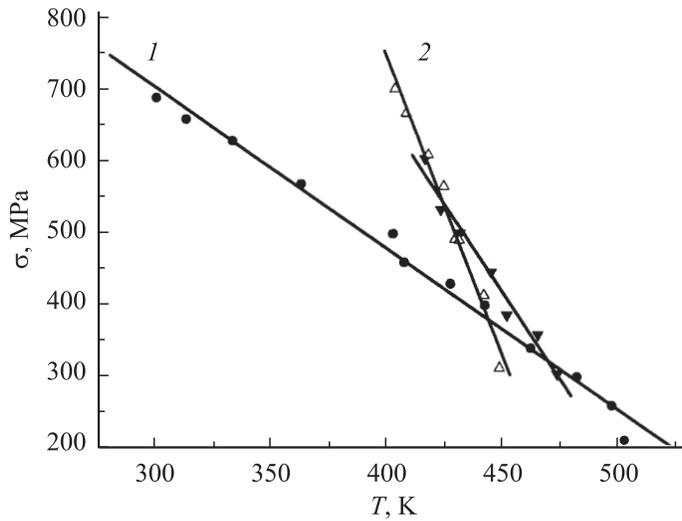
где  $t_f$  — время до разрушения. После интегрирования [7,8] получаем следующее приближенное выражение:

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{\tau_{ef}}{\tau_0}, \quad (6)$$

где  $\tau_{ef} \approx 0.1 \cdot t_f$ , где  $\sigma_f$  — разрывное напряжение.

Из (6) следует, что зависимость прочности от температуры при постоянной скорости нагружения должна быть приблизительно линейной, как и наблюдается на опыте, если значение температуры не превышает  $T_g$  для неориентированных полимеров и  $0.5T_m$  для отожженных металлов. Выше указанных температур наблюдаются отклонения от линейности (рис. 1).

Известно, что при деформации дефектная структура образцов и зависящий от нее параметр  $\gamma$  изменяются. Ниже  $T_g$  и  $0.5T_m$  деформация до разрушения не превосходила 10–20% и изменением величины параметра  $\gamma$  при испытаниях на прочность можно пренебречь. Ситуация изменяется при температурах, превышающих  $T_g$  и  $0.5T_m$ . В этом случае величина предразрывной деформации значительно увеличивалась. Особенно больших значений — нескольких сотен или тысяч процентов — она достигала для полимерных образцов. Поэтому в соответствии с литературными данными [4,5,7] можно предположить, что отступления от уравнения Журкова обусловлены изменением параметра  $\gamma$  из-за значительного увеличения предразрывной деформации. Чтобы в этом убедиться, образцы полимеров предварительно подвергали ориентационной вытяжке при температуре, близкой к температуре плавления (методика получения высокоориентированных образцов полимеров описана в [11]). После вытяжки разрывная деформация образцов не превы-



**Рис. 2.** Температурная зависимость прочности высокоориентированных образцов полимеров при времени до разрушения  $t_f \approx 10$  с: 1 — PAN; 2 — PA6; 3 — PETP.

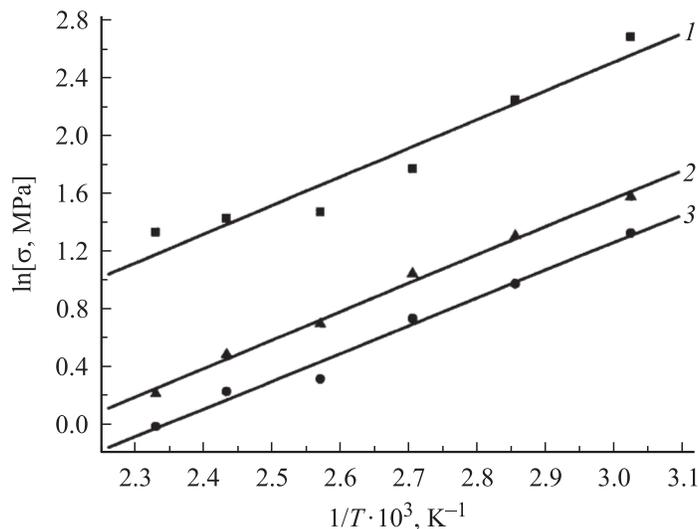
шала 10–15%. Оказалось, что температурные зависимости прочности таких ориентированных образцов линейны, т.е. уравнение Журкова выполняется. Для демонстрации на рис. 2 показаны температурные зависимости прочности некоторых высокоориентированных образцов полимеров.

Вернемся вновь к эмпирическому уравнению (4) и перепишем его в следующем виде:

$$\ln \sigma \approx \ln \sigma_* - \frac{3kT_g}{U_0} \ln \frac{\tau_{ef}}{\tau_0} + 3 \frac{T_g}{T} = A + 3 \frac{T_g}{T}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что при фиксированной скорости нагружения логарифм прочности должен увеличиваться линейно от обратной температуры, причем наклон прямой не зависит от времени до разрушения и равен  $3T_g$ .

На рис. 3 показаны температурные зависимости логарифма прочности от обратной температуры при  $T > T_g$  для неориентированного



**Рис. 3.** Зависимость  $\ln \sigma = f(1/T)$  для РЕТР при различном времени до разрушения  $t_f, \text{s}$ : 1 — 10; 2 —  $10^2$ ; 3 —  $10^3$ .

полиэтилентерефталата. Видно, что экспериментальные точки, полученные при различном времени до разрушения, ложатся на параллельные прямые линии. Для других полимеров, меди и алюминия экспериментальные точки в координатах  $\ln \sigma = f(1/T)$  также укладывались на прямые линии. Измерив тангенс угла наклона прямых линий, нашли значения  $T_g$  для полимеров и  $T_m$  для меди и алюминия. Из таблицы видно, что найденные таким способом значения  $T_g$  и  $T_m$  близки к приведенным в литературе [12].

Перепишем уравнение (4) в следующем виде:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \frac{U_0 T}{3T_g} \ln \left( \frac{\sigma}{\sigma_*} \right)}{kT} \quad (8)$$

и вычислим величину  $\gamma$  как

$$\gamma = - \frac{\partial U}{\partial \sigma} = \frac{U_0 T}{3T_g \sigma}. \quad (9)$$

В [12] было найдено, что при низких температурах ( $\approx 73$  К) прочность полимеров связана с величиной предварительной деформации  $\varepsilon$  уравнением  $\sigma \approx \sigma(0)(1 + \varepsilon)$ , где  $\sigma(0)$  — прочность недеформированного образца. Подставив это уравнение в (9), получим

$$\gamma \approx \frac{U_0 T}{3kT_g(0)(1 + \varepsilon)}.$$

Из этого уравнения следует, что величина параметра  $\gamma$  при температурах, превышающих  $T_g$  для полимеров и  $0.5T_m$  для металлов, уменьшается обратно пропорционально степени предразрывного удлинения  $(1 + \varepsilon)$  и растет пропорционально температуре испытаний.

Для практических приложений представляет интерес связать  $\sigma_*$  и  $\gamma$ . Приравняв выражения (1) и (8) при  $T_g$ , получим

$$\sigma_* = \sigma_g \exp\left(-\frac{3\gamma\sigma_g}{U_0}\right), \quad (10)$$

где  $\sigma_g$  — прочность при  $T_g$  для полимеров и  $0.5T_m$  для металлов. Выражение (10) позволяет связать параметр  $\sigma_*$  в уравнении с физически ясным параметром  $\gamma$  в формуле Журкова.

Таким образом, температурная зависимость прочности при  $T > T_g$  для полимеров и при  $T > 0.5T_m$  для металлов описывается эмпирическим уравнением (6).

## Список литературы

- [1] Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1957. В. 11. С. 78–85.
- [2] Zhurkov S.N. // J. Fract. Mech. 1965. V. 1. P. 311–316.
- [3] Журков С.Н. // Вестн. АН СССР. 1968. В. 3. С. 46–52.
- [4] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // УФН. 1972. Т. 106. В. 2. С. 193–228.
- [5] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [6] Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
- [7] Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 246 с.

- [8] *Ashbi M.F., Gandhi C., Taplin D.M.R.* // Acta Met. 1979. V. 27. P. 729–742.
- [9] *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 280 с.
- [10] *Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Сытов В.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. С. 31–38.
- [11] *Савицкий А.В., Левин Б.Я.* // Высокомогл. соед. (Б). 1969. Т. 11. № 6. С. 409–410.
- [12] *Савицкий А.В., Носов М.П.* // Хим. волокна. 1978. Т. 4. С. 13–15.
- [13] *Transitions and Relaxations in Polymers.* In: J. Polymer Sci. Part C. № 14. American Chemical Symposium held Atlantic City, New Jersey, September 13–14, 1965. Interscience Publishers a Division of J. Willey & Sons, Inc. 1966. 380 p.
- [14] *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких температурах и давлениях. М.: Наука, 1968. 327 с.