Доклады Академии наук СССР
1974. Том 217, № 1

УДК 541.124:539.434 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Б. МАНЕЛИС, Л. П. СМИРНОВ, Е. В. ПОЛИАНЧИК

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 5 II 1974)

Предположение об обратимом характере процесса разрушения было высказано несколько лет назад в связи с обсуждением некоторых особенностей изменения долговечности твердых тел различной химической природы (алюминий, хлористое серебро, полиметилметакрилат) при малых напряжениях и высоких температурах [1]. Несколько ранее аналогичный деструктивно-рекомбинационный механизм был предложен при описании так называемого химического течения, заключающегося в изменении геометрической формы пространственно-структурированными эластомерами при механическом воздействии [2, 3]. Несмотря на то что представления о возможности обратимого процесса механической деструкции неоднократно обсуждались в литературе, до настоящего времени отсутствует анализ кинетических закономерностей этого процесса.

Согласно кинетической теории прочности твердых тел, при механической деструкции происходит разрыв химических связей, причем механизм этого процесса во многих изученных случаях аналогичен механизму термической деструкции, и влияние напряжения сводится к увеличению скорости реакции вследствие уменьшения энергии активации [4]. В работе [5] рассмотрены кинетические закономерности необратимой механической деструкции. При анализе этих закономерностей в случае обратимого процесса разрушения, наряду со скоростью разрыва связей (накопления «повреждений»), необходимо учитывать скорость обратной реакции восстановления связей.

Если предположить, что скорость обратной реакции восстановления связей (ликвидаций повреждений) не зависит от напряжения, то выражение для скорости изменения концентрации повреждений (при условии линейной зависимости энергии активации разрыва связей) от величины растягивающегося напряжения может быть записано следующим образом:

$$\frac{dn}{dt}=k_1\exp\left[\frac{\alpha\sigma}{RT(1-n/n_p)}\right]f_1(n)-k_2f_2(n), \tag{1}$$

где n — концентрация повреждений в момент времени t, n_p — концентрация повреждений при разрушении, α — активационный объем, $\sigma/(1-n/n_p)$ — текущее напряжение, k_1 — константа скорости деструкции, k_2 — константа скорости обратной реакции, $f_1(n)$ — кинетический закон деструкции, $f_2(n)$ — кинетический закон обратной реакции.

Первый член правой части уравнения (1) равен скорости разрушения химических связей в механическом поле, а второй член — скорости обратной реакции их восстановления.

Для удобства анализа перепишем уравнение (1) в безразмерном виде:

$$\frac{1}{f_1(\Pi)}\frac{d\Pi}{d\tau}=\exp\left(\frac{\mu}{1-\Pi}\right)-\frac{F(\Pi)}{\delta}, \tag{2}$$

здесь $\Pi=n/n_p$ — степень накопления повреждений, $\tau=k_1n_p^{(m_1-1)}t$ — безразмерное время, $\mu=\alpha\sigma/RT$ — параметр, характеризующий механическое поле, $\delta=(k_1/k_2)n_p^{(m_2-m_1)}$ — параметр, характеризующий соотношение констант

Таблица 1

Критические параметры механической деструкции

m_1	$f_1(\Pi)$	m_2	$f_2(\Pi)$	$\Pi_{кр}$	$\delta_{кр}$	$\delta_{кр}$
0	1	2	Π^2	$\frac{\mu+4-\sqrt{\mu^2+8\mu}}{4}$	$\frac{\mu^2+8\mu+8-(4+\mu)\sqrt{\mu^2+8\mu}}{2\exp\left(\frac{4\mu}{\sqrt{\mu^2+8\mu}-\mu}\right)}$	$\frac{\Pi_{кр}^2}{\exp\left[\frac{2(1-\Pi_{кр})}{\Pi_{кр}}\right]}$
1	$1-\Pi$	2	Π^2	$\frac{\mu+3-\sqrt{\mu^2+6\mu+1}}{2}$	$\frac{\mu^2+6\mu+5-(3+\mu)\sqrt{\mu^2+6\mu+1}}{(\sqrt{\mu^2+6\mu+1}-1-\mu)\exp\left(\frac{2\mu}{\sqrt{\mu^2+6\mu+1}-1-\mu}\right)}$	$\frac{\Pi_{кр}^2}{(1-\Pi_{кр})\exp\left(\frac{2-\Pi_{кр}}{\Pi_{кр}}\right)}$
0	1	1	Π	$\frac{\mu+2-\sqrt{\mu^2+4\mu}}{2}$	$\frac{\mu+2-\sqrt{\mu^2+4\mu}}{2\exp\left(\frac{2\mu}{\sqrt{\mu^2+4\mu}-\mu}\right)}$	$\frac{\Pi_{кр}}{\exp\left(\frac{1-\Pi_{кр}}{\Pi_{кр}}\right)}$
1	$1-\Pi$	1	Π	$\frac{1}{\mu+1}$	$\frac{1}{\mu\exp(\mu+1)}$	$\frac{\Pi_{кр}}{(1-\Pi_{кр})\exp\left(\frac{1}{\Pi_{кр}}\right)}$

скорости деструкции и восстановления связей, где m_1 и m_2 — порядок реакции разрушения и восстановления связей соответственно *, и, наконец, $F(\Pi)=f_2\Pi/f_1(\Pi)$.

Сопоставление уравнения (2) с уравнением теплового баланса, записанного без учета пространственного распределения температуры, в нестационарной теории теплового взрыва ([6], [7]) позволяет говорить о качественной аналогии теплового взрыва и обратимого процесса механической деструкции. Для системы, описываемой уравнением (2), существует область параметров, в которой при малом изменении внешних условий возможен переход от стационарного режима к нестационарному, т. е. возможны критические явления. При этом, хотя разрушение и носит критический характер, этот процесс в случае обратимой механической деструкции развивается во времени, т. е. имеет кинетическую природу.

Критическое условие должно иметь вид $\delta_{кр}=\delta(\mu)$, характерный для определенной функции $F(\Pi)$, поскольку уравнение (2) содержит только эти два параметра. Конкретный вид критического условия легко найти с помощью диаграммы, аналогичной диаграмме Семенова ([8]) для теплового

* В данной работе рассматриваются реакции простых типов (нулевого, первого и второго порядка).

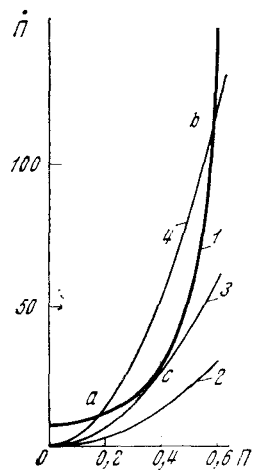

Рис. 1

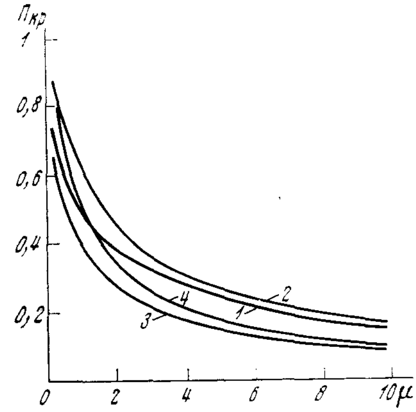

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенных скоростей деструкции (*1*) и обратной реакции (*2*–*4*) от концентрации повреждений для $F(\Pi)=\Pi^2$ и $\mu=2$: *2* – $\delta=11{,}6\cdot10^{-3}$; *3* – $\delta=5{,}773\cdot10^{-3}$; *4* – $\delta=2{,}9\cdot10^{-3}$

Рис. 2. Зависимость концентрации повреждений $\Pi_{кр}$ в критической точке от параметра μ. *1* – $f_1(\Pi)=1$, $f_2(\Pi)=\Pi^2$; *2* – $f_1(\Pi)=1-\Pi$, $f_2(\Pi)=\Pi^2$; *3* — $f_1(\Pi)=1$, $f_2(\Pi)=\Pi$, *4* – $f_1(\Pi)=1-\Pi$, $f_2(\Pi)=\Pi$

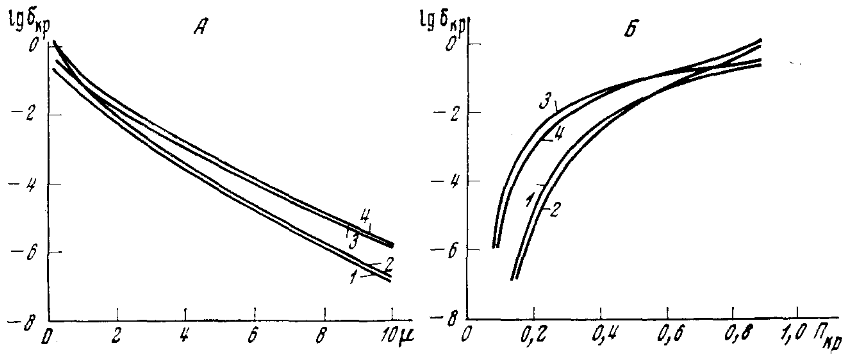

Рис. 3. Зависимость соотношения констант скорости деструкции и образования связей $\delta_{кр}$ от параметра μ (*А*) и от концентрации повреждений $\Pi_{кр}$ (*Б*) в критической точке. Обозначения те же, что на рис. 2

взрыва (рис. 1), на которой каждый из членов правой части уравнения (2) изображается как функция от концентрации повреждений П: кривая *1* характеризует зависимость приведенной скорости образования повреждений при разрыве связей $\exp(\mu/(1-\Pi))$, кривые *2*, *3* и *4* соответствуют зависимости приведенной скорости гибели повреждений вследствие образования связей $F(\Pi)/\delta$ для трех различных значений параметра δ. Если кривая *1* лежит выше кривой $F(\Pi)/\delta$, то процесс механической деструкции развивается нестационарно и заканчивается разрушением образца (кривые *1* и *2*). Стационарный режим установится тогда, когда скорость разрушения связей сделается равной скорости их образования. Следовательно, стационарная концентрация повреждений $\Pi_{ст}$ может быть найдена как решение уравнения

$$\exp(\mu/(1-\Pi_{ст}))=F(\Pi)/\delta. \tag{3}$$

Поскольку при этом соответствующие кривые *1* и *4* пересекаются в двух точках *a* и *b* возможны два стационарных режима, отвечающих определенным значениям μ и δ и данному виду $F(\Pi)$. Один из этих режимов является устойчивым, другой — неустойчивым. Существование устойчивого стационарного решения уравнения (2) означает, что при некотором $\Pi_{ст}=\Pi(\mu,\ \delta)$ образец не разрушается бесконечно долго. Физически равновесие между процессами разрыва и восстановления связей означает существование стационарного течения, рассмотрение которого не входит в круг вопросов настоящей работы.

Критическое условие определяется касанием кривых $F(\Pi)/\delta$ и $\exp(\mu/(1-\Pi))$ (кривые *1* и *3*). В точке *c* равны не только первый и второй члены правой части уравнения (2), но и их производные

$$\mu \exp\left(\frac{\mu}{1-\Pi_{кр}}\right) \Big/ (1-\Pi_{кр})^2 = \frac{1}{\delta} \frac{dF(\Pi)}{d\Pi}\Bigg|_{\Pi=\Pi_{кр}}. \qquad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) имеем равенство

$$\frac{d \ln F(\Pi)}{d\Pi}\Bigg|_{\Pi=\Pi_{кр}} = \frac{\mu}{(1-\Pi_{кр})^2}, \qquad (5)$$

которое позволяет определить концентрацию повреждений $\Pi_{кр}$, отвечающую критической точке, для каждого конкретного вида $F(\Pi)$. Подстановка найденной зависимости $\Pi_{кр}=\Pi(\mu)$ в уравнение (3) дает зависимость $\delta_{кр}=\delta(\mu)$. В табл. 1 приведены выражения для $\delta_{кр}=\delta(\mu)$, $\Pi_{кр}=\Pi(\mu)$ и $\delta_{кр}=\delta_1(\Pi_{кр})$, полученные для наиболее вероятных кинетических законов разрушения $f_1(\Pi)$ (реакции нулевого и первого порядков относительно $1-\Pi$, т. е. безразмерной концентрации целых связей) и восстановления связей $f_2(\Pi)$ (реакции первого и второго порядков относительно безразмерной концентрации повреждений Π).

Графически зависимости $\Pi_{кр}(\mu)$ и $\lg \delta_{кр}(\mu)$ представлены на рис. 2 и 3*А*. С увеличением параметра μ во всех исследованных случаях значения $\Pi_{кр}$ и $\delta_{кр}$ уменьшаются. При этом для достаточно больших μ ($\mu>2$) значения $\Pi_{кр}$ и $\delta_{кр}$ в основном определяются характером функции $f_2(\Pi)$ и слабо зависят от кинетического закона деструкции $f_1(\Pi)$. При $\mu \to 0$ наблюдается обратная картина.

Как видно из рис. 3*Б*, на котором приведена зависимость $\lg \delta_{кр}$ от $\Pi_{кр}$, большим значениям $\Pi_{кр}$ соответствуют большие величины $\delta_{кр}$, причем в области $\Pi_{кр} \to 1$ значения $\delta_{кр}$ в основном определяются видом функции $f_1(\Pi)$. При $\Pi_{кр}<0{,}65$ величина $\delta_{кр}$ зависит главным образом от кинетического закона восстановления связей $f_2(\Pi)$.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *С. Н. Журков,* Неорганические материалы, т. 3, 1763 (1967). [2] *В. А. Каргин, Т. И. Соголова,* ДАН, т. 108, 662 (1956). [3] *А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский,* Высокомолек. соед., т. 3, 1698 (1961). [4] *В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский,* УФН, т. 106, 193 (1972). [5] *Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик,* ДАН, т. 215, № 5 (1974). [6] *Д. А. Франк-Каменецкий,* Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967. [7] *А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий,* ДАН, т. 120, 1068 (1958). [8] *N. N. Semenoff,* Zs. phys. Chem., B. 48, 571 (1928).